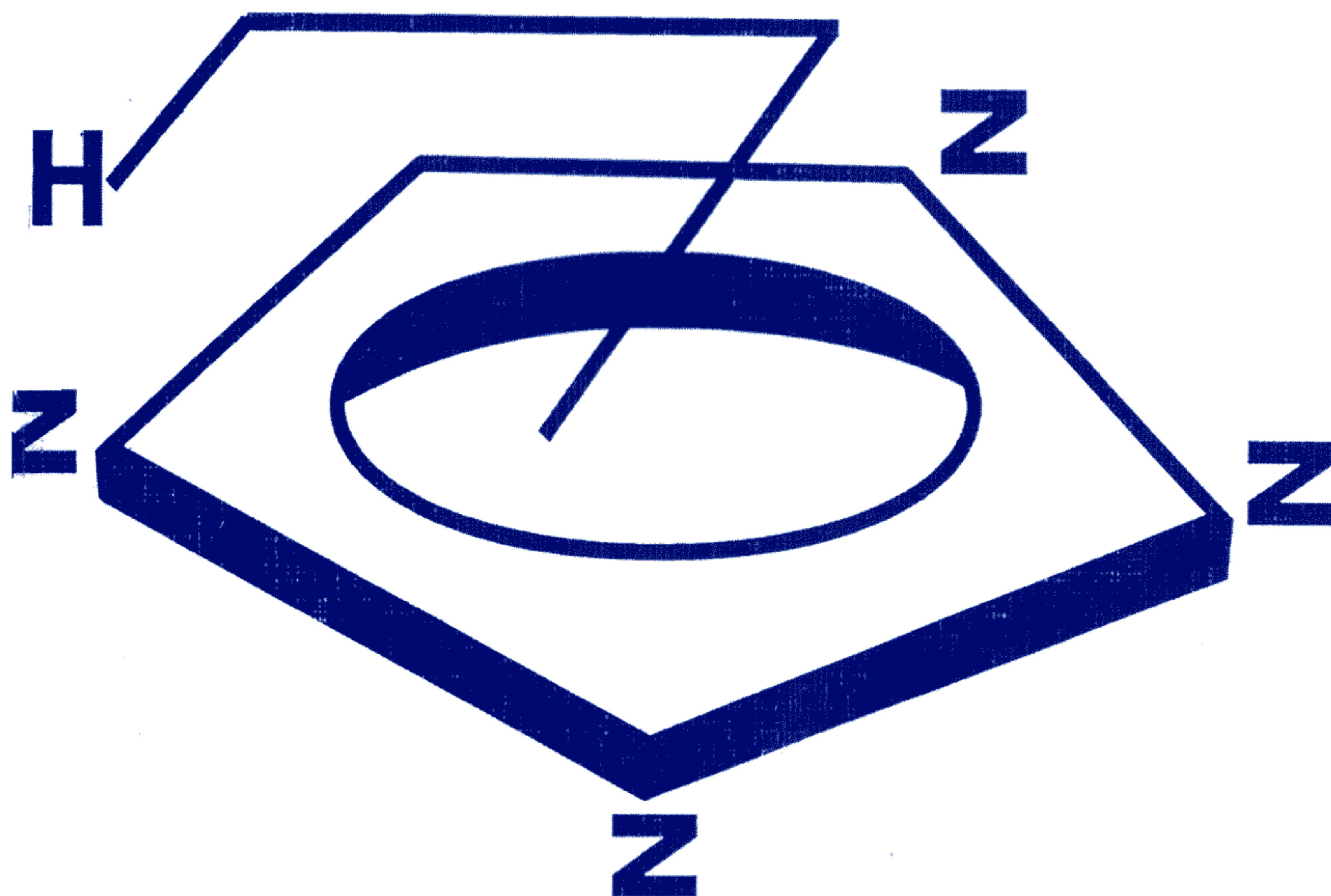


В.Н. Кижняев, Л.И. Верещагин

# ВИНИЛТЕТРАЗОЛЫ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

В. Н. КИЖНЯЕВ Л. И. ВЕРЕЩАГИН

## **ВИНИЛТЕТРАЗОЛЫ**

**Ответственный редактор**  
**д-р хим.наук, проф. А.И. Смирнов**

УДК 547.79+541.64

К 38

ББК Е 081+685

**Представлено к изданию Иркутским  
государственным университетом**

**Рецензент:** д-р хим. наук, проф. Г.А. Гареев

**Ответственный редактор:** д-р хим. наук, проф. А. И. Смирнов

**К 38 Кижняев В.Н., Верещагин Л.И. Винилтетразолы.** Иркутск: Изд-во Иркут.  
гос. ун-та, 2003. — 104 с. ISBN 5-7430-0328-9.

В монографии рассмотрены способы получения, строение, физико-химические, химические свойства, включая полимеризационную способность, и перспективные области применения С- и N-винилтетразолов и их ближайших производных. Впервые публикуются обобщающие справочные таблицы основных констант винил- и изопропенилтетразолов.

Книга предназначена для широкого круга химиков-исследователей, работающих в области органической и полимерной химии: научных сотрудников, инженеров-технологов, преподавателей вузов, аспирантов, студентов старших курсов.

**ББК Е 081+685**

**ISBN 5-7430-0328-9**

© Кижняев В.Н., Верещагин Л.И., 2003



# ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия тетразолов представляет собой интереснейшую область органической химии, в которой особое место занимают винильные производные этого класса веществ. Если химия тетразола развивается уже более 100 лет, то первый представитель винилтетразолов синтезирован в шестидесятые годы прошлого столетия, когда было предложено использовать полимеры на его основе в составах спичечных головок. Уже тогда исследователи увидели оригинальность свойств поливинилтетразолов. Это обстоятельство послужило толчком к последовательному изучению химии винилтетразолов. Однако, несмотря на активное развитие химии этих соединений в литературе представлены лишь краткие сведения об их свойствах. До настоящего времени не было издано ни одной работы, обобщающей химию винилтетразолов.

Существование С- и двух N-винилзамещенных изомеров обуславливает специфику их синтеза и физико-химических свойств. В связи с этим в книге рассмотрены особенности методов их получения и строения, а также вопросы взаимного влияния гетероцикла и винильной группы, находящейся при атомах углерода и азота, и связи физико-химических свойств и реакционной способности соединений. Своеобразие химии винилтетразолов проявляется в характере реакций с участием винильного фрагмента, а также по незамещенному «пиррольному» атому азота и с нарушением тетразольного цикла. Именно этим реакциям уделено особое внимание. Текст снабжен справочными таблицами различных физико-химических и спектральных констант винилтетразолов. Подобные характеристики отсутствуют в общеизвестных, справочниках.

Методы синтеза и физико-химические свойства винильных производных тетразола приведены в *первой* главе книги. *Вторая* глава посвящена химическим свойствам винилтетразолов. В *третьей* главе на основе материалов одного из авторов и литературных данных рассмотрено важнейшее свойство винилтетразолов, каким является их полимеризационная способность.

Достаточно высокая энергоемкость и плотность, низкая термочувствительность, а также большое содержание азота определяют пути практического применения этих соединений. Полимерные материалы на основе винилтетразолов могут быть использованы как высокоэффективные газогенераторы в средствах пожаротушения, компонентов перспективных порохов и взрывчатых веществ, в составах твердых реактивных топлив. Результатом исследований группы ученых Санкт-Петербургского технологического института, Алтайского НИИ химической технологии, Белорусского и Иркутского университетов явилась организация опытно-промышленного производства принципиально новых видов полимерных материалов и промышленных



водонаполненных взрывчатых композиций. Не исключено использование винилтетразолов в качестве ключевых позиций в синтезе средств защиты растений и лекарственных средств. Тем более, что сейчас известна целая группа полусинтетических антибиотиков третьего поколения, обладающих высокой эффективностью терапевтического действия, в структуре которых присутствует ядро тетразола.

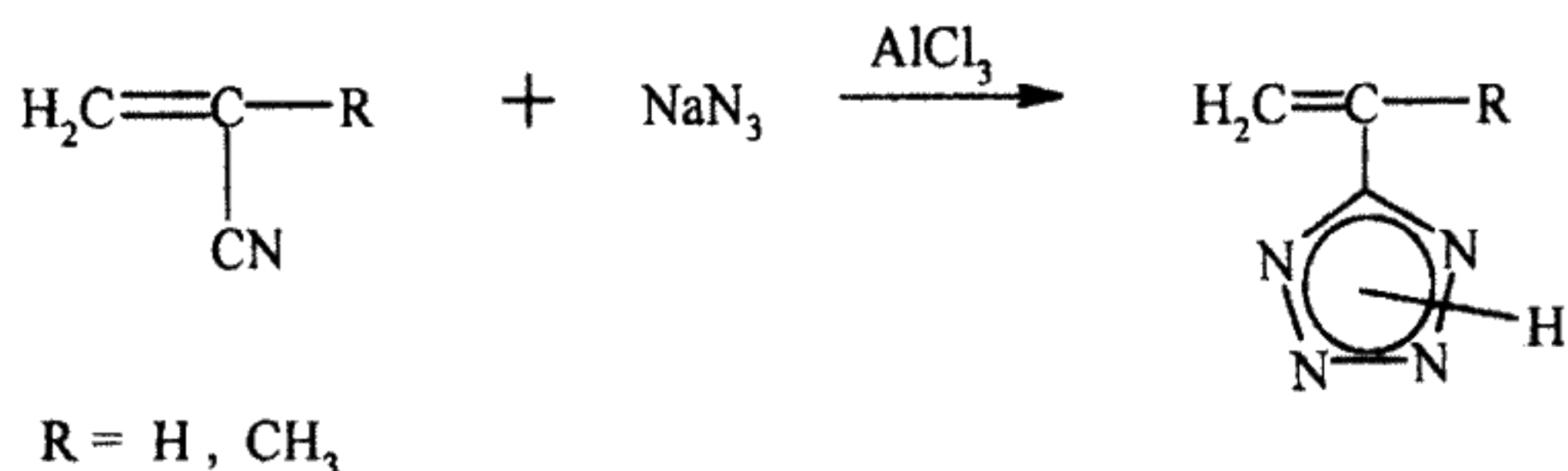
# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗОЛА

## 1.1. СИНТЕЗ ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ

Первые представители винилтетразолов получены 40 лет назад Финнеганом и Генри [ 1, 2 ]. Они предложили использовать полимеры на их основе в качестве связующих порохов и в массе при изготовлении спичечных головок. С тех пор опубликован ряд обстоятельных обзоров по химии тетразола [ 3-10 ], однако сведения о методах получения и свойствах тетразолов с ненасыщенными заместителями отражены в этих обзорах очень кратко. В то же время эти вещества, особенно винилзамещенные тетразолы могут послужить основой в создании принципиально новых полимерных материалов с оригинальными практически ценными свойствами. Одной из причин повышенного интереса к винилтетразолам послужила возможность получения полимеров с высокими энергетическими характеристиками. Об этом свидетельствует серия зарубежных патентов, целью которых было создание полимерных связующих реактивных топлив, порохов, взрывчатых композиций [ 2, 11-17 ].

Методы получения винилтетразолов зависят от места положения винильной группы в цикле. Но в целом можно выделить два основных подхода к синтезу винильных производных. Если первый из них заключается в построении тетразольного кольца циклизацией открытоцепного соединения, несущего винильную группу, то второй основан на образовании двойной связи при гетероцикле.

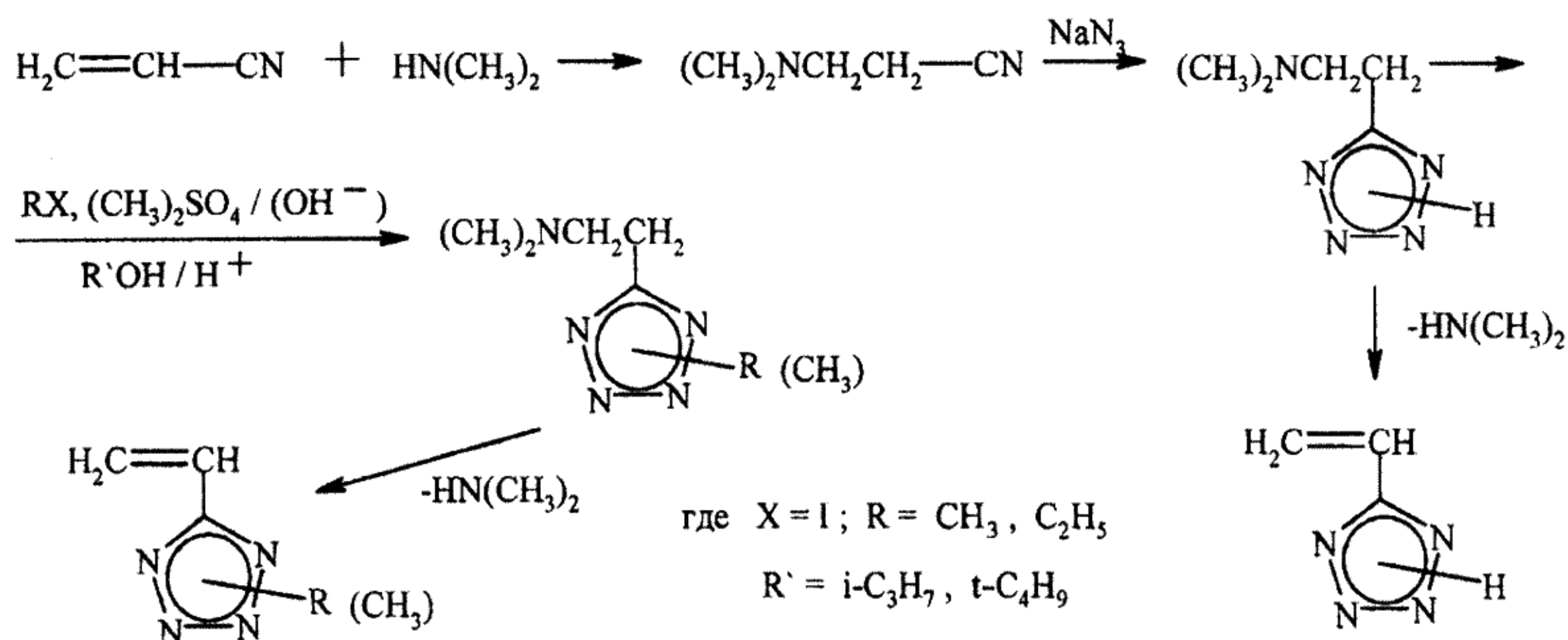
В литературе приводится одностадийный синтез 5-винилтетразола реакцией акрилонитрила с азидом натрия в тетрагидрофуране в присутствии хлористого алюминия [ 18 ]. Однако реакция осложнена полимеризацией исходного и целевого винильных соединений, что является причиной невысоких и нестабильных выходов. Этим методом в одну стадию из метакрилонитрила был получен 5-изопропенилтетразол с несколько лучшим выходом (~ 45%) вследствие пониженной полимеризационной способности C=C связи в метакрилонитриле и изопропенилтетразоле.



Временная защита активной двойной связи акрилонитрила присоединением диметиламина позволила избежать полимеризации и осмоления при

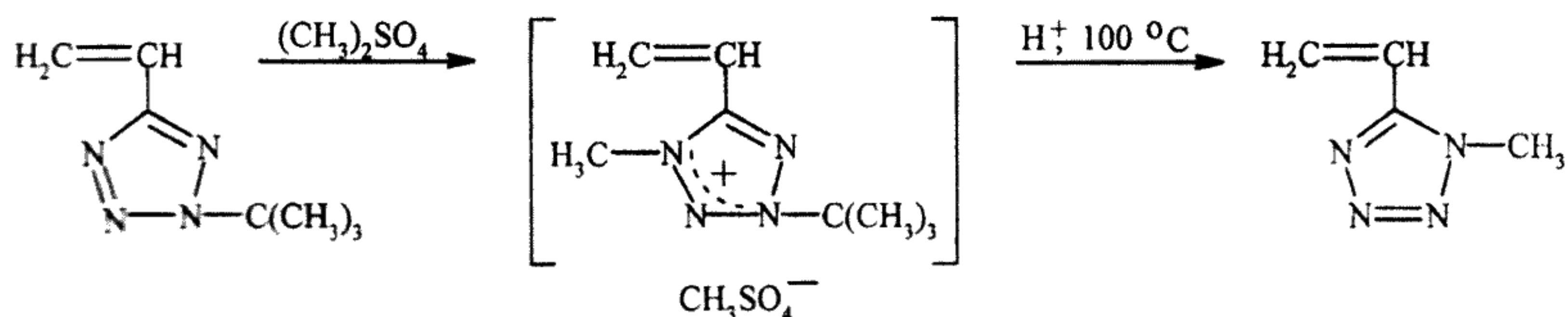


реакции азид-иона с нитрильной группой  $\beta$ -диметиламинопропионитрила и привела к получению 5-( $\beta$ -диметиламиноэтил)тетразола с высоким выходом. Дезаминирование этого соединения по Гофману приводит к 5-винилтетразолу. Необходимость получения алкилзамещенных по азоту винилтетразолов несколько осложняет процесс, так как введение алкильного заместителя непосредственно в 5-винилтетразол не удастся осуществить из-за самопроизвольной полимеризации мономера в условиях проведения реакции. Поэтому алкилирование гетероцикла проводят на стадии образования 5-( $\beta$ -диметиламиноэтил)тетразола с последующим его дезаминированием. Данный метод детально отработан и был взят за основу исследователями при получении 5-винилтетразола и его N-алкильных производных [ 11, 12, 19, 20, 21 ].



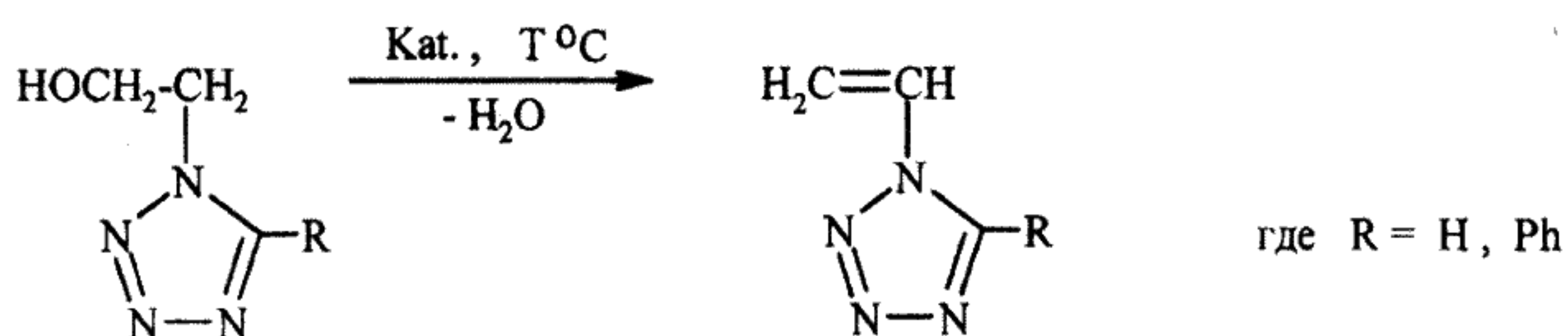
В зависимости от выбранных условий проведения реакции алкилирования и природы алкилирующих агентов можно получить конечные винильные продукты с различным расположением алкильного заместителя в цикле (1- и 2-алкилзамещенные изомеры).

Интересный подход к синтезу 1-метил-5-винилтетразола предложен в работе [ 22 ] из 2-*трет*-бутил-5-винилтетразола через стадию образования четвертичной соли по схеме:



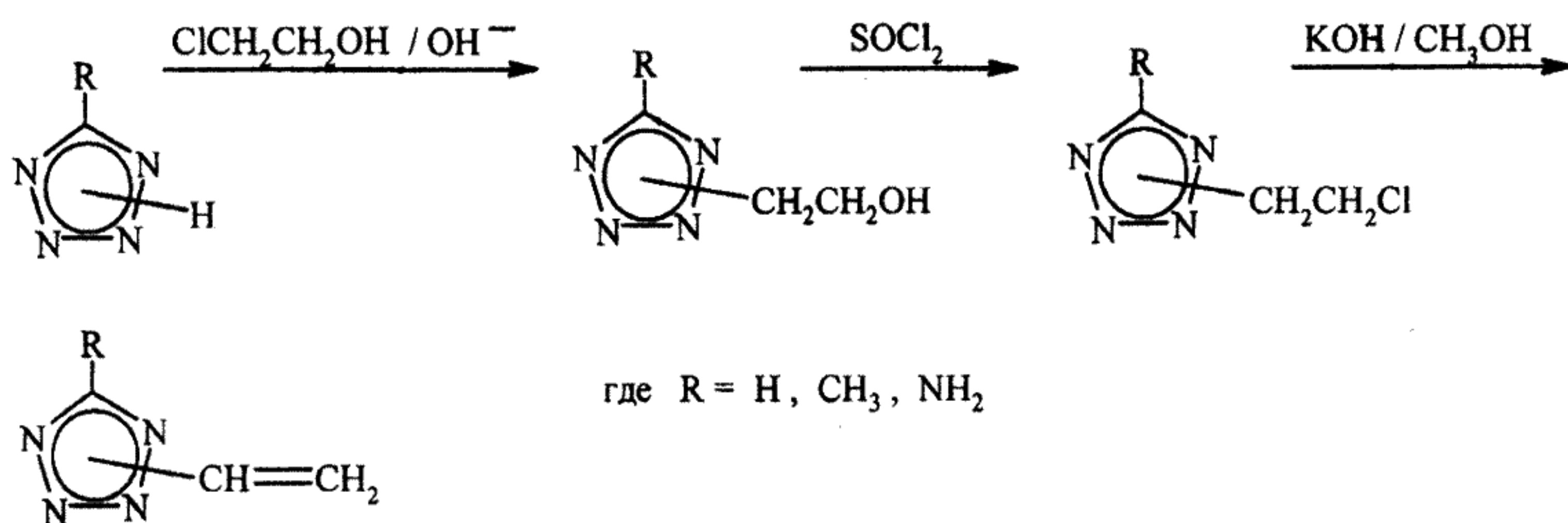
Одним из наиболее распространенных методов формирования винильной группы является дегидрохлорирование  $\beta$ -хлорэтилзамещенных и дегидратация  $\beta$ -оксиэтилзамещенных тетразолов. Однако, несмотря на то, что второй метод неоднократно применяли для синтеза винильных производных тетра-

золов [ 23 ], дегидратация не получила широкого препаративного применения из-за значительных потерь конечного продукта вследствие его полимеризации в условиях реакции.

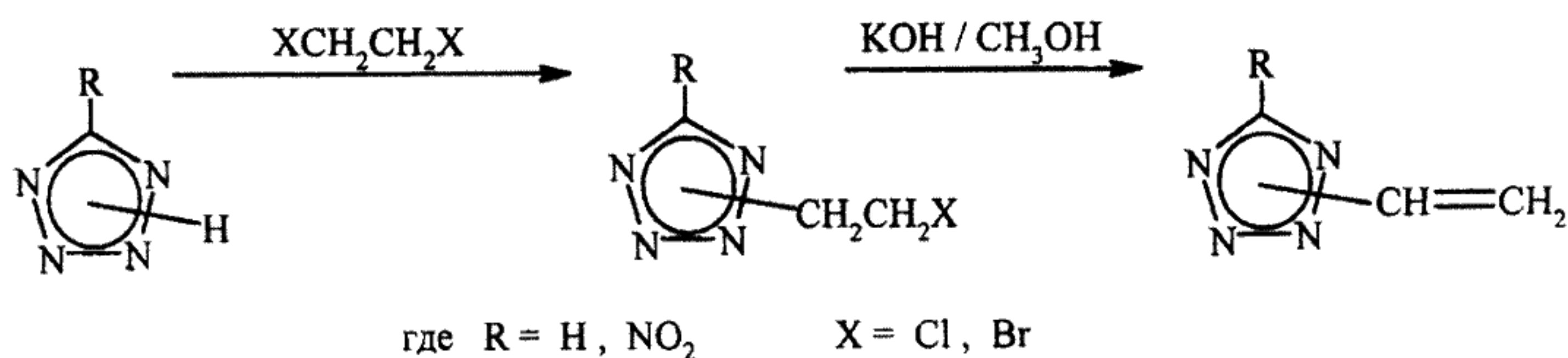


В этой связи реакция дегидрохлорирования имеет ряд преимуществ. Если дезаминирование β-диметиламиноэтильных или дегидратация β-оксиэтилзамещенных производных тетразола протекает при нагревании, то дегидрохлорирование β-хлорэтильных соединений проводят в растворах гидроксида калия при низких температурах, что существенно снижает вероятность процесса полимеризации получаемого винильного продукта. Этот метод позволяет получать воспроизводимые, вполне удовлетворительные выходы 5-винилтетразола и его алкилпроизводных [ 1, 2, 13-16, 18, 24-26 ].

Для получения исходных β-хлорэтилтетразолов используют три пути. Первый – алкилирование тетразолов этиленхлоргидрином с последующим замещением гидроксила на хлор действием на β-оксиэтилтетразолы тионилхлоридом [ 1, 2, 14, 15 ].



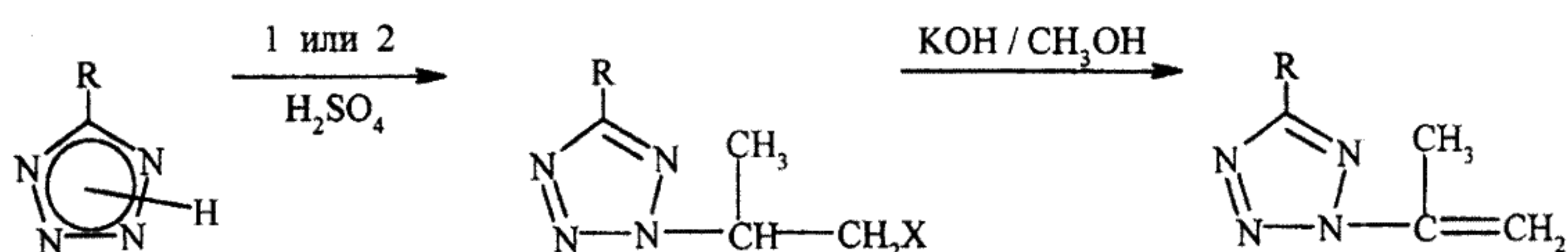
Другой вариант алкилирования приведен в работах [ 27-29 ], где осуществлено получение 1- и 2-(β-галогенэтил)тетразолов алкилированием тетразола и 5-нитротетразола 1,2-дихлор- или 1,2-дибромэтаном в условиях межфазного катализа.





Причем, в случае нитропроизводного в результате реакции получается исключительно 2-(β-галогенэтил)-5-нитротетразол, из которого дегидрогалогенированием был получен 2-винил-5-нитротетразол [ 29 ]. Однако, необходимо подчеркнуть, что в большинстве случаях алкилирования образуется смесь изомеров, разделение которой ректификацией и выделение отдельных изомеров не редко представляет определенную трудность. Вышеизложенный подход применим к синтезу исключительно N-винильных производных тетразола.

Второй вариант получения исключительно 2-(β-галогенэтил)тетразолов, предложенный относительно недавно [ 30 ], заключается в селективном алкилировании тетразола и его 5-замещенных третичными галогенспиртами или аллилгалогенидами:



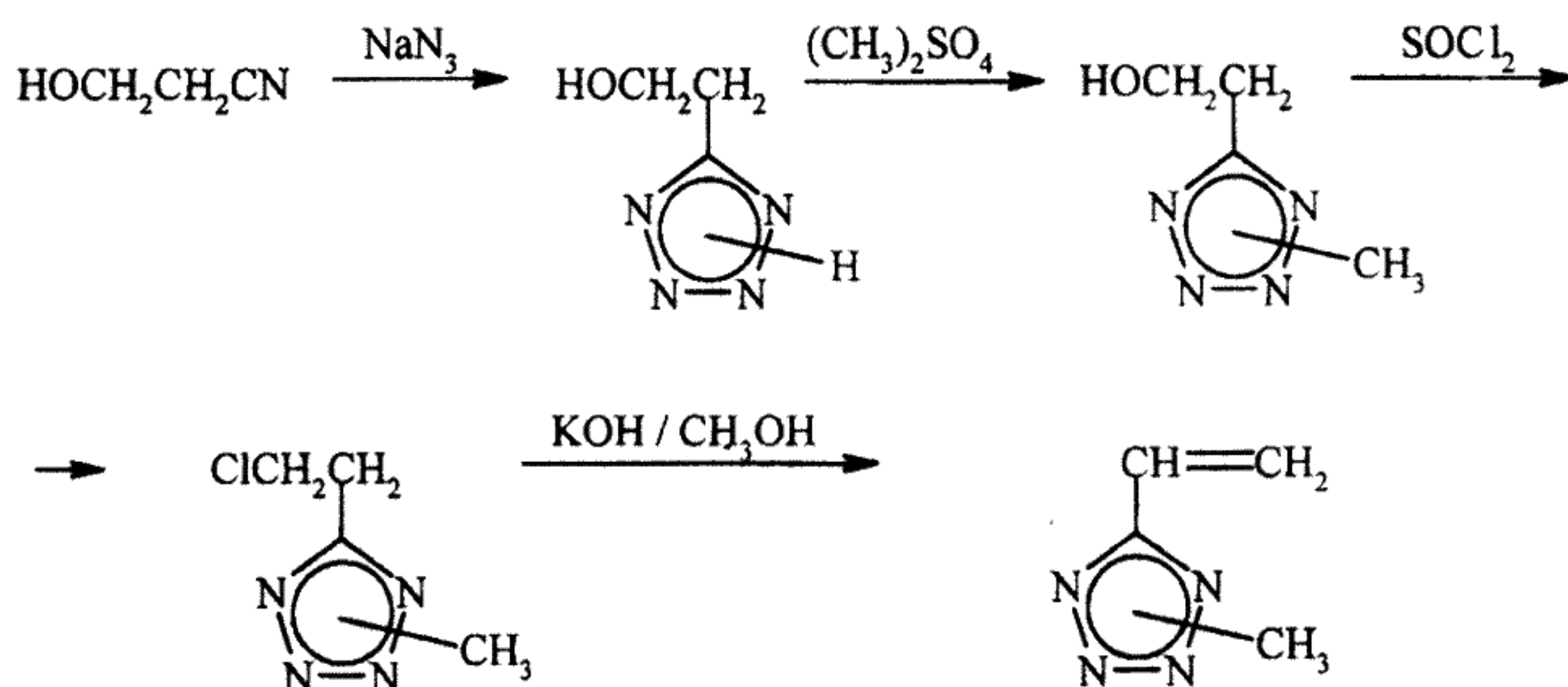
R = H, CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, Ph

1 - CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>X      X = Cl, Br

2 - CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>Br

Последующее дегидрогалогенирование промежуточных соединений приводит к получению 2-изопропенилтетразолов.

Третий путь синтеза β-хлорэтилтетразолов заключается в циклоприсоединении азид-иона к нитрильной группе этиленциангидрина. В данном случае образуется 5-(β-оксиэтил)тетразол [ 13, 14 ]. Дальнейшее превращение его в винилтетразолы практически не отличается от приведенного выше метода за исключением стадии метилирования 5-(β-оксиэтил)тетразола диметилсульфатом.

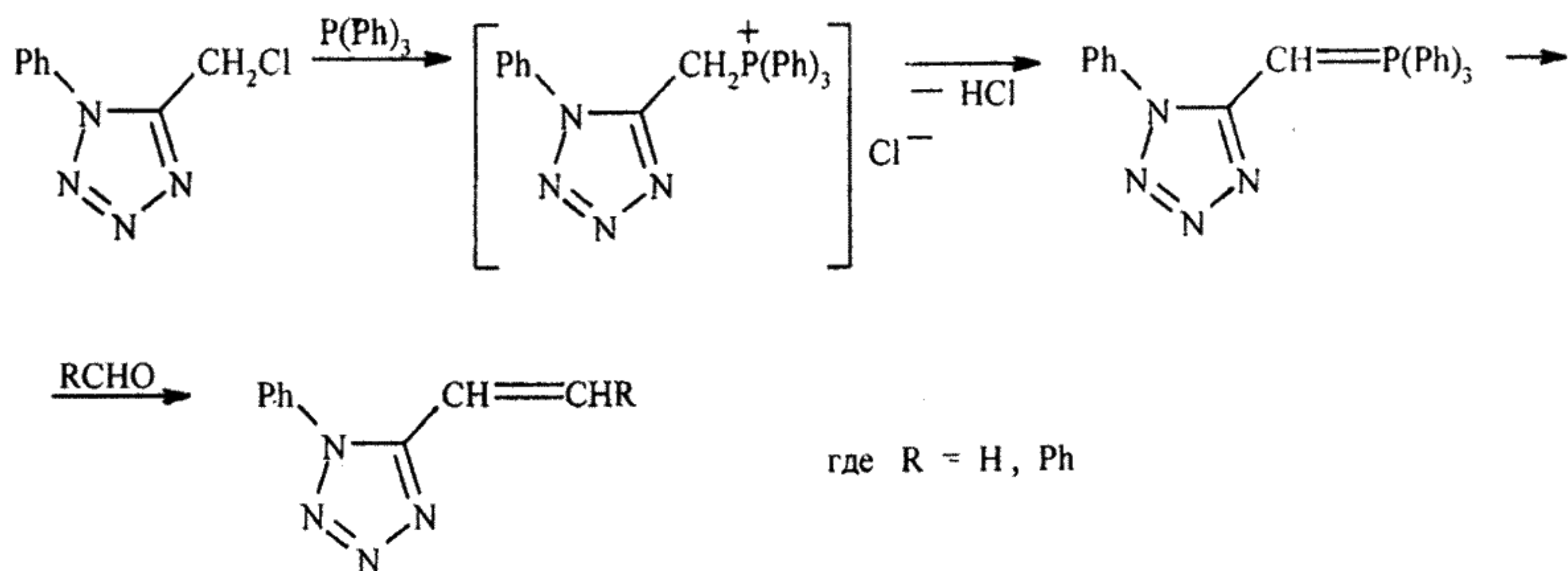


Еще более короткий путь синтеза незамещенного 5-винилтетразола возможен через реакцию азид-иона с  $\beta$ -хлорпропионитрилом с последующим дегидрохлорированием [ 18 ].

Циклоприсоединение азид-иона к кратной связи нитрильной группы значительно облегчается при введении в реакцию соединений, образующих с азидом натрия солей азотистоводородной кислоты, растворимых в применяемом растворителе, и одновременно повышающих реакционную способность азид-иона. С этой целью в реакцию вводят хлористый аммоний [ 32 ], хлористоводородные соли алкиламинов [ 11, 12 ], тетраметилгуанидин [ 33 ], эфират трехфтористого бора [ 34 ], хлористый алюминий [ 18 ].

Стадия дегидрохлорирования осуществляется в водно-метанольном растворе гидроксида калия. Для повышения выхода винильного соединения и подавления его самопроизвольной полимеризации предложено на стадии дегидрохлорирования использовать двухкратный избыток щелочи и вводить в реакцию ингибитор полимеризации – ионол [ 24 ].

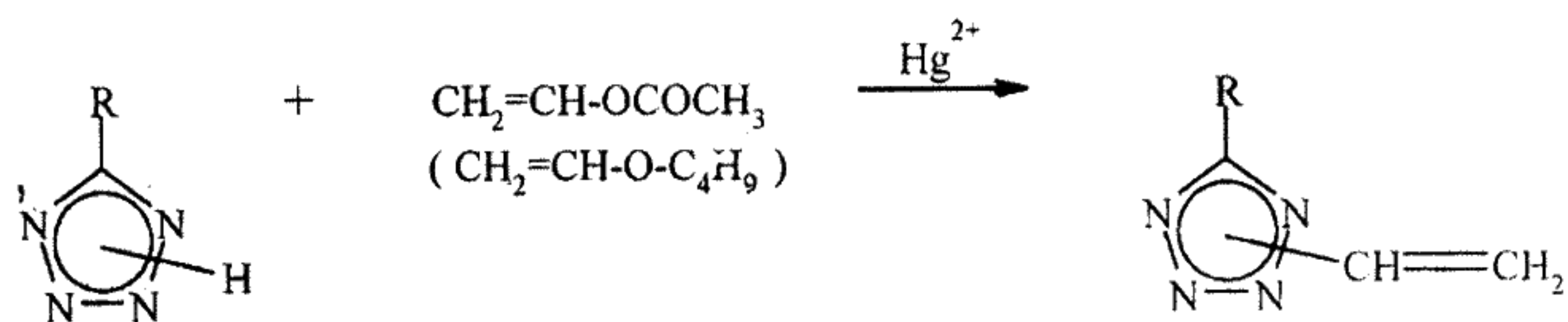
Приведенные выше методы не удается распространить на синтез N-арилзамещенных C-винилтетразолов. Для введения винильной группы в положение 5 тетразольного цикла с фенильным заместителем при атоме азота была использована реакция Виттига [ 26 ]. Образование фосфониевой соли из 1-фенил-5-хлорметилтетразола и ее дегидрохлорирование дает фосфинильное производное с 60%-ным выходом. Последний достаточно легко реагирует с различными альдегидами по общепринятой схеме:



Эта реакция позволяет получать с хорошим выходом олефины ряда тетразола различной степени ненасыщенности.

Удобным способом синтеза N-винилтетразолов является реакция винильного обмена винилацетата [ 26, 35-39 ] и винилбутилового эфира [ 39 ] с тетразолами. Однако, при этом, как и в случае алкилирования тетразолов хлоргидрином или дихлорэтаном, возникает непростая проблема предварительного синтеза тетразола и его 5-замещенных.





где R = H, CH<sub>3</sub>, Ph, CH=CH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, 3-NO<sub>2</sub>Ph, CH<sub>2</sub>Cl, CF<sub>3</sub>

Различие в предлагаемых разными авторами методиках синтеза заключается в разнообразии применяемых каталитических систем. Основой всех катализаторов является ацетат ртути с добавлением уксусной кислоты [ 26, 35-39 ], серной кислоты [ 26 ], эфира трифтористого бора [ 38 ], смеси ацетата палладия с ацетатом натрия [ 39 ]. Однако большинство методик не может быть использовано для препаративного синтеза N-винилтетразолов из-за невоспроизводимости результатов или из соображений безопасности. Так, например, применение каталитической системы ацетат ртути – эфир трифтористого бора при получении 1-винилтетразола часто не дает воспроизводимых результатов. Тем не менее с использованием данной каталитической системы удалось получить винилтетразолы с различными заместителями в положении 5 [ 38 ]. Успех винильного обмена, а также местоположение винильной группы в тетразольном кольце конечного продукта зависят от природы заместителя при атоме углерода в гетероцикле. Малообъемные или обладающие выраженным электронодонорным эффектом заместители преимущественно ориентируют винильную группу в положение 1 цикла. Заместители, экранирующие вицинально расположенный атом азота, а также проявляющие электроноакцепторный характер способствуют образованию 2-винильного изомера. К тому же эти группы замедляют или, вообще, препятствуют реакции винилирования. Так, например, если 1-винил-5-(3-нитрофенил)-тетразол удалось получить с выходом 60% при длительном нагревании реакционной смеси, то 5-(4-нитрофенил)-, 5-ациламино- и 5-формилтетразолы в данных условиях не вступают в реакцию винильного обмена. Неудачным оказался вариант перевинилирования в присутствии каталитической системы Hg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Попытки выделить из реакционной массы винилтетразол, полученный в этих условиях, как правило, заканчивались самопроизвольным разложением целевого продукта при ректификации. Использование каталитической системы Hg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>COOH [ 36, 37 ] сопряжено с техническими сложностями подачи в реакционную массу катализатора в виде насыщенного раствора ацетата ртути в уксусной кислоте. Как показал опыт, незначительное нарушение температурного режима приводит к выпадению соли ртути из раствора и прекращению каталитического действия данной системы. Поэтому вызывают сомнения данные авторов работы [ 36 ]



о получении ими таким способом индивидуального 1-винилтетразола с 89%-ным выходом.

В работе [ 40 ] для синтеза 1-винилтетразола была предложена каталитическая система  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CF}_3\text{COOH}$ . Использование трифторуксусной кислоты не приводит к осмолению винилацетата и позволяет вести процесс при одновременной загрузке всех компонентов реакции в реактор (табл. 1).

При незначительной продолжительности реакции выход винильного производного близок к количественному с преимущественным содержанием 1-винилтетразола с незначительной примесью 2-винильного изомера (не более 10% от общего).

Т а б л и ц а 1. Влияние условий синтеза на выход N-винилтетразолов\*  
( температура реакции 73 °С\*\* ) [ 40 ]

Мольное соотношение Тетразол : $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Мольное соотношение $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ : $\text{CH}_3\text{COOH}$	Продолжи- тельность реакции, ч.	Выход, %
18 : 1	1 : 4	3	90
25 : 1	1 : 4	3	56
11 : 1	1 : 4	3	89
18 : 1	1 : 2	3	20
18 : 1	1 : 8	3	85
18 : 1	1 : 4	1,5	75
18 : 1	1 : 4	6	85

\* Указан общий выход изомеров 1- и 2-винилтетразолов.

\*\* Реакцию проводили при температуре кипения винилацетата

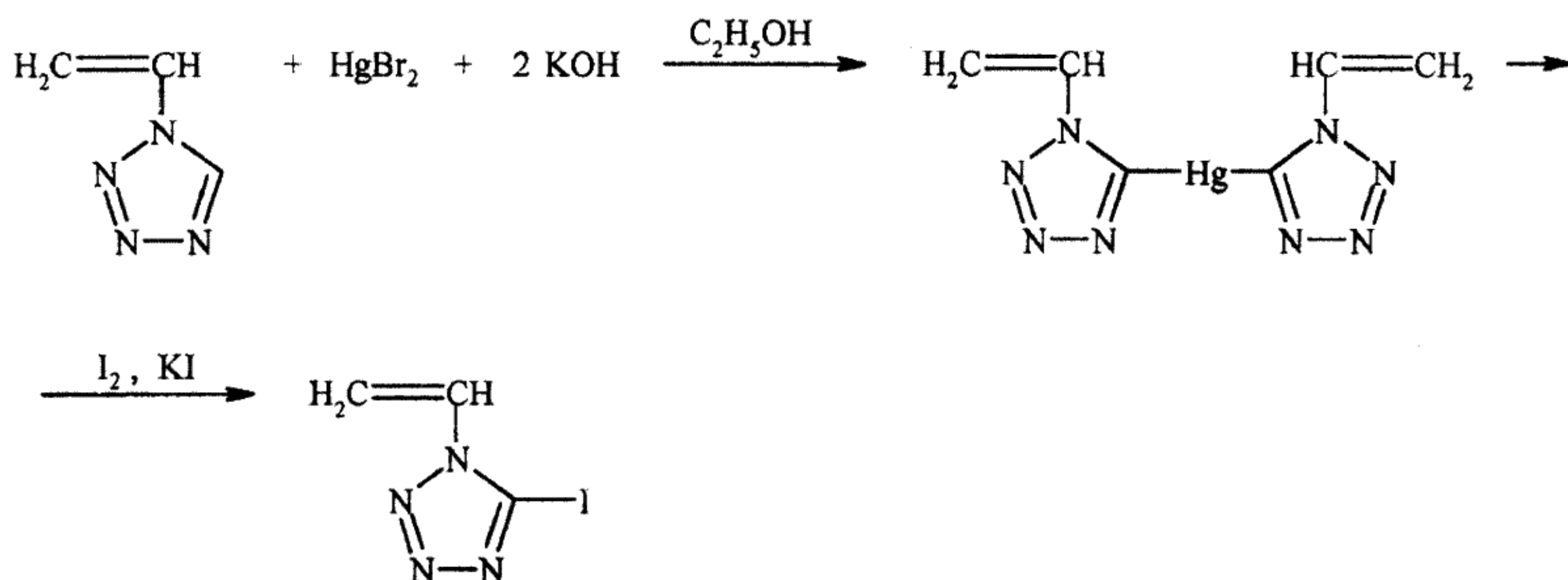
В результате реакции перевинилирования с участием незамещенного тетразола, независимо от используемой каталитической системы, в том или ином соотношении образуется два изомерных продукта 1- и 2-винилтетразолы, легко разделяющиеся вакуумной перегонкой. Однако при значительном содержании в смеси 2-винил- изомера вследствие его пониженной термической стабильности возникает опасность взрывного разложения винилтетразолов в перегонном кубе. В работах [ 37, 41-43 ] предложен метод разделения 1- и 2-изомерных продуктов, основанный на избирательном комплексообразовании 1-замещенных тетразола с  $\text{CuCl}_2$  с последующим разложением комплекса. Данный подход позволяет избежать стадии разгонки изомеров. В работе [ 40 ] выделение 1-винилтетразола проводили вымораживанием этого мономера из смеси изомеров ( $T_{\text{пл}}$  1-винилтетразола равна 16 °С).



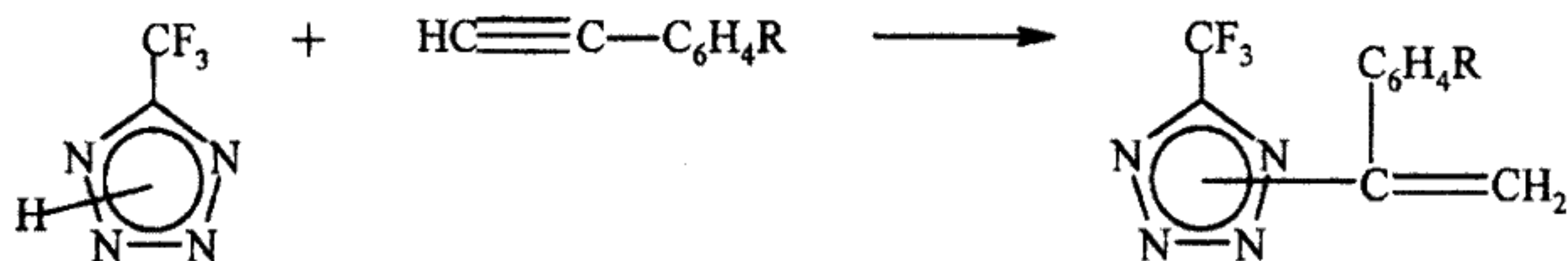
Аналогично 1-винильному производному был синтезирован 1-изопропенилтетразол с выходом 30%; в качестве винилирующего агента был использован изопропенилацетат [ 40 ].

Следует отметить, что данная каталитическая система  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CF}_3\text{COOH}$  является универсальной и успешно используется для синтеза винильных производных имидазола и 1,2,3- и 1,2,4-триазолов.

В отличие от 5-винильного производного для 1-винилтетразола возможно введение некоторых заместителей непосредственно в гетероцикл без предварительной защиты винильной группы. Так, например, реакцией меркурирования 1-винилтетразола с последующей заменой ртути на галоген было получено его 5-иод производное [ 44 ]:

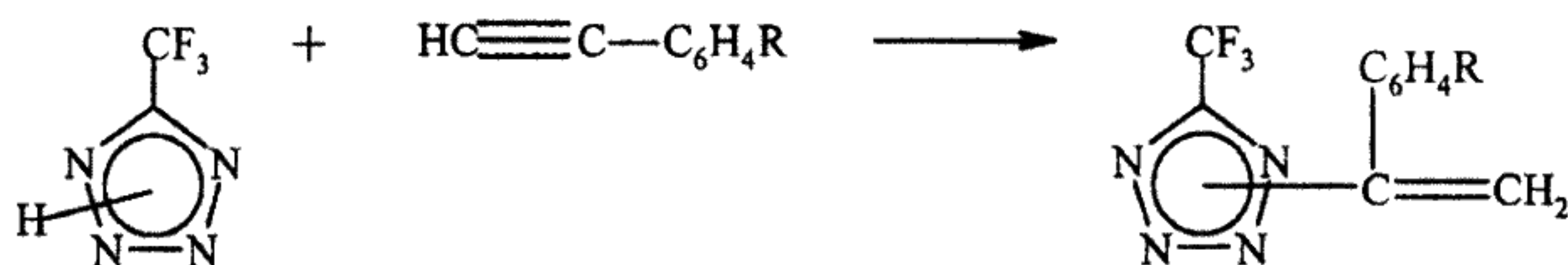


Несколько арилэтиленов получено взаимодействием 5-трифторметилтетразола с арилацетиленами. Реакция протекает весьма энергично при смешении реагентов в отсутствии растворителя и какого-либо катализатора [ 44 ].



где  $\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3$ .

Несколько арилэтиленов получено взаимодействием 5-трифторметилтетразола с арилацетиленами. Реакция протекает весьма энергично при смешении реагентов в отсутствии растворителя и какого-либо катализатора [ 45 ].



где  $\text{R} = \text{H}, \text{Cl}, \text{CH}_3$ .

В литературе можно встретить еще ряд реакций получения винилтетразолов, основанные на взаимодействии винилизоцианида [ 46 ] и винилоксазолонов [ 47 ] с азотистоводородной кислотой, а также фторбората N-метил-акрилонитрила [ 34 ] с азидом натрия, декарбоксилировании тетразолил-5-акриловой кислоты [ 47 ] или реакции сочетания 1-бензил-2-бромтетразола с винилборными кислотами [ 48 ]. Однако, эти способы, явно, не имеют препаративного значения.

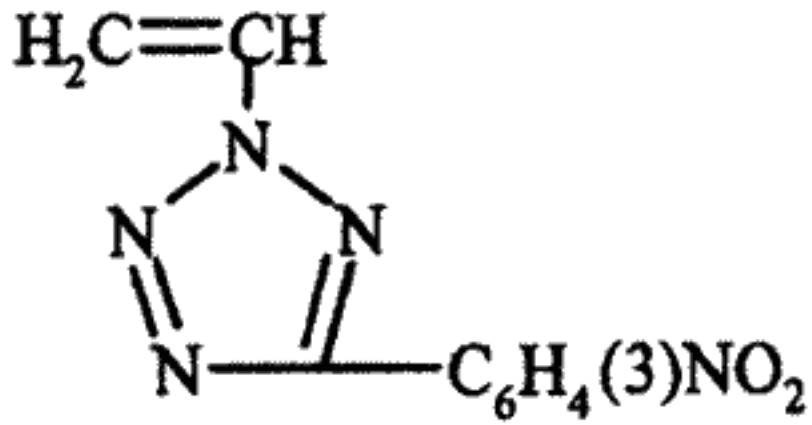
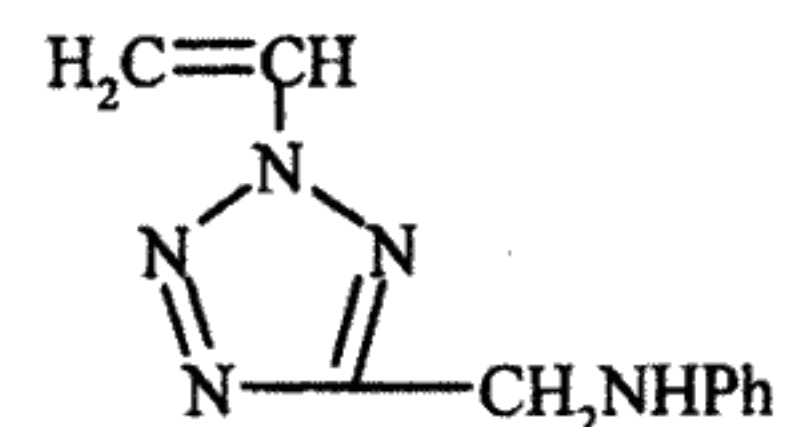
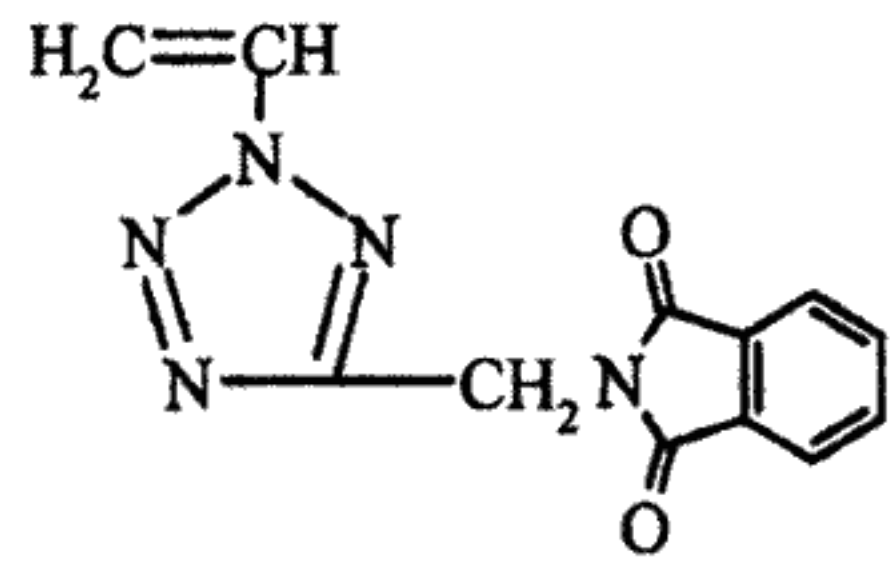
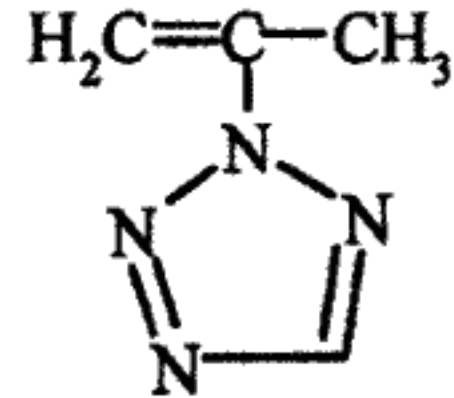
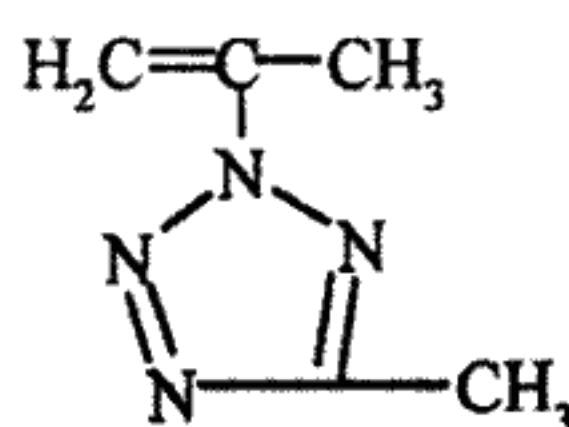
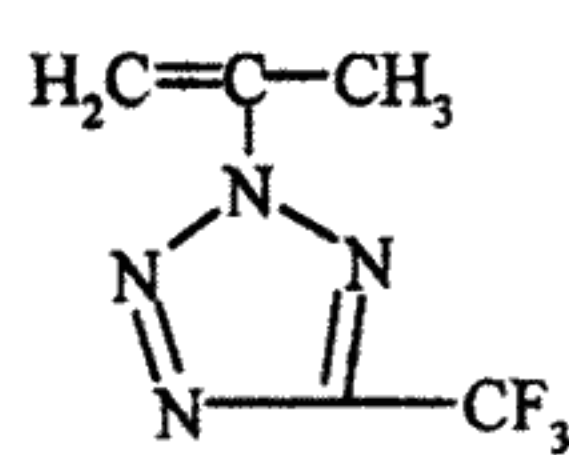
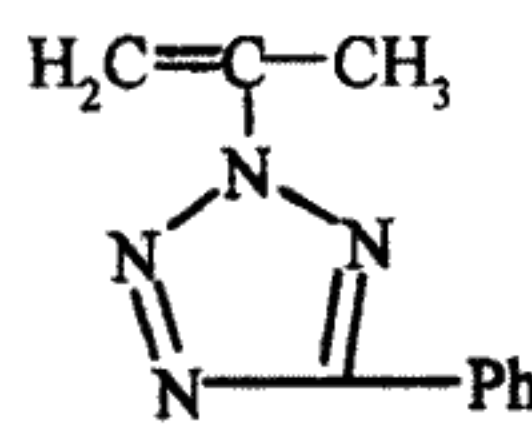
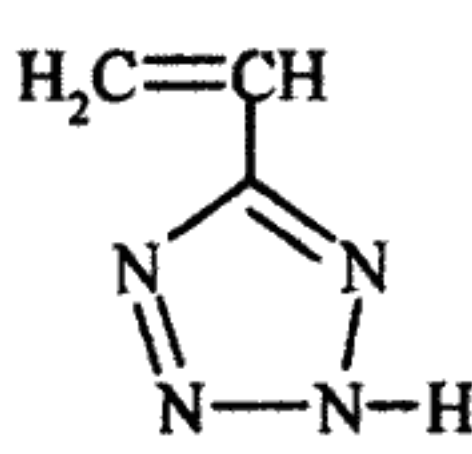
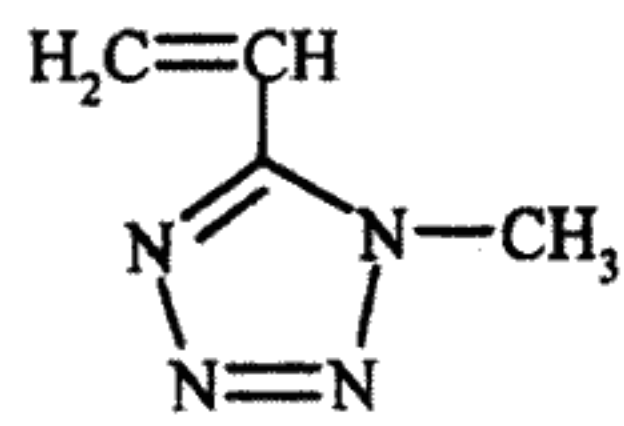
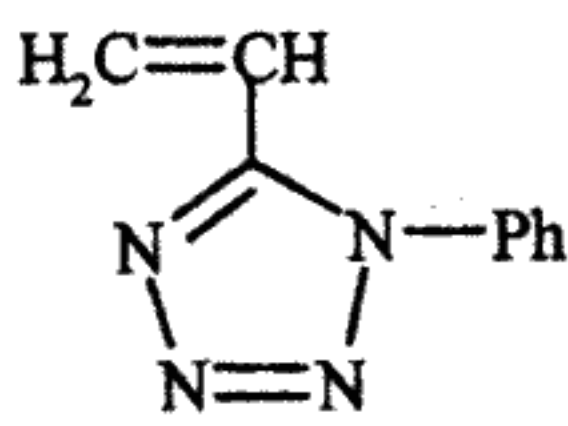
Константы синтезированных винильных производных тетразола представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2. Константы винилтетразолов

Соединение	Т. кип., °C (мм. рт. ст.), Т. пл., °C	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Ссылка
1	2	3	4	5
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{N} \\ // \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$	97-98 ( 1 ) Т. пл. 15-16	1,5001	1,179	[ 1, 36, 38 ]
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{N} \\ // \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$	95-98 ( 5 )	1,4995	1,085	[ 38 ]
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{N} \\ // \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{N}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	90-92 (0,02)	1,4882		[ 50 ]
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{N} \\ // \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{N}-\text{NH}_2 \end{array}$	Т. пл. 158			[ 35, 38 ]
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{N} \\ // \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{N}-\text{Ph} \end{array}$	Т. пл. 105			[ 23, 50 ]
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{N} \\ // \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{N}-\text{NHCOCH}_3 \end{array}$	Т. пл. 135			[ 40 ]



<chem>C=CN1C=CN(CCN1C)C</chem> <chem>C=CN1C=CN(I)C1</chem> <chem>C=C(C)N1C=NC=C1</chem>	83-85 (0,2)  Т. пл. 84-85  85 ( 1 )			[ 50 ]  [ 43 ]  [ 40 ]
<chem>C=CN1C=NC=C1</chem> <chem>C=CN1C=NC(N)=N1</chem> <chem>C=CN1C=NC(=N1)C2=CC=CC=C2</chem> <chem>C=CN1C=NC(=N1)[N+](=O)[O-]</chem> <chem>C=CN1C=NC(CCl)=N1</chem> <chem>C=CN1C=NC(C(F)(F)F)=N1</chem> <chem>C=CN1C=NC(N)=N1</chem>	66-68 ( 60 )  75-77 ( 0,8 ) Т. пл. 47-49  Т. пл. 38-39  Т. пл. 64  60-65 ( 1 )  75 ( 80 )  Т.пл. 165-167	1,4850       1,4003	1,131       	[2, 14, 27 ]  [ 1, 15 ]  [ 26, 38 ]  [ 29 ]  [ 38 ]  [   ]*  [ 38 ]

 <chem>C=CN1N=NC=C1c2ccc([N+](=O)[O-])cc2</chem>	Т.пл. 116-118			[ 38 ]
 <chem>C=CN1N=NC=C1CNc2ccccc2</chem>	Т. пл. 43-44			[ 38 ]
 <chem>C=CN1N=NC=C1CN2C(=O)c3ccccc3C2=O</chem>	Т. пл. 178			[ 38 ]
 <chem>C=CC1N=CN=C1</chem>	51 ( 13 )	1,4833		[ 30 ]
 <chem>C=CC1N=CN(C)=C1</chem>	74 ( 18 )	1,4816		[ 30 ]
 <chem>C=CC1N=CN(C(F)(F)F)=C1</chem>	61 ( 13 )	1,4074		[ 30 ]
 <chem>C=CC1N=CN(C1)c2ccccc2</chem>	Т. пл. 78			[ 30 ]
 <chem>C=CN1N=CN=N1</chem>	Т.пл. 126-127			[18, 26 ]
 <chem>C=CN1N=CN(C)=N1</chem>	120 ( 1 ) Т. пл. 15-20	1,5046 (25)		[13, 15 ]
 <chem>C=CN1N=CN(C1)c2ccccc2</chem>	Т. пл. 85,5-90			[ 26 ]



$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$	63 ( 5 )	1,4800(25)	1,085	[11, 13, 25]
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	81 ( 13 )	1,4773	1,041	[ 20, 25 ]
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3 \end{array}$	75 ( 1 )	1,4715		[ ]*
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	35 ( 2,5 )	1,4717	1,007	[ 20 ]
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	45 ( 3 )	1,4704	0,987	[ 20 ]
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	Т. пл. 35-38			[ 38 ]
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N}-\text{H} \end{array}$	Т.пл. 169-170			[ 18 ]
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	39-40 ( 1 )			[ 18 ]

\* Неопубликованные данные из лаборатории авторов

## 1.2. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ГЕОМЕТРИЯ МОЛЕКУЛ ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ

Винильные производные пятичленных азотсодержащих гетероциклов, к числу которых относятся и винилтетразолы, можно рассматривать как бифункциональные соединения с двумя ненасыщенными фрагментами (винильная группа и азольный цикл), взаимовлияющими друг на друга. Определяющая роль на качественные и количественные характеристики этого взаимодействия отводится числу атомов азота в гетероциклическом фрагменте.

1. При увеличении числа атомов азота в цикле ослабляются электронодонорные и усиливаются электроноакцепторные свойства азолильных заместителей [ 51, 52 ]. Это подтверждают найденные для гетероциклических заместителей константы Гаммета, их индукционные и резонансные составляющие, значения которых возрастают по мере увеличения содержания азота в азолильном заместителе [ 53-55 ].

2. В этом же направлении увеличивается степень сопряжения  $\pi$ -электронных систем винильной группы и гетероцикла в молекулах винилазолов [ 56 ].

3. Сопряжение гетероцикла с винильной группой приводит к заметной ее поляризации. Причем с увеличением числа атомов азота в цикле в ряду винилазолов наблюдается тенденция снижения полярности  $C=C$  связи винильной группы, выраженной разностью как полных ( $\sigma+\pi$ ), так и  $\pi$ -электронных зарядов на углеродных атомах [ 56-59 ].

4. Распределение электронной плотности в винильной группе молекул винилазолов свидетельствует, что с увеличением числа атомов азота в гетероцикле проявляется уменьшение переноса  $\pi$ -заряда на винильную группу по механизму  $p\pi$ -сопряжения и наблюдается усиление роли акцепторного  $\pi$ -индукционного эффекта, поляризующего двойную связь в обратном направлении [ 60 ].

5. При переходе от винилимидазола к винилтетразолу понижаются энергии высших занятых ( $E_{ВЗМО}$ ) и нижних вакантных ( $E_{НВМО}$ ) молекулярных орбиталей [ 59 ].

Таким образом анализ литературных данных свидетельствует, что с накоплением атомов азота в азолильном заместителе его электронодонорные свойства по отношению к винильной группе ослабевают, а электроноакцепторные, наоборот, усиливаются.

Вопросу влияния внутримолекулярных взаимодействий на электронное строение винилтетразолов посвящено значительное количество работ [ 20, 57, 59, 61-65 ], в большинстве из которых авторы не ограничивались рассмотрением только зарядовых и энергетических характеристик молекул, но и предпринимали попытки на основе полученных расчетных данных оценить реакционную способность соединений. Однако использование разными авторами различных квантово-химических подходов для описания электронного строения молекул винилтетразолов привело к существованию в литературе многочисленных, не всегда подтверждающих друг друга, данных по



распределению зарядов и их интерпретации. Поэтому авторы книги, посчитав нецелесообразным вдаваться в дискуссию о правильности тех или иных результатов, прибегли к рассмотрению данных собственных исследований электронного строения винилтетразолов [ 40, 66, 67 ], поскольку они не противоречат большинству литературных источников.

На рис. 1 представлено распределение полных зарядов атомов молекул изученных винилтетразолов, рассчитанных методом SNDO/S, исходя из представления о плоской структуре молекул по данным оптимизации их геометрических параметров.

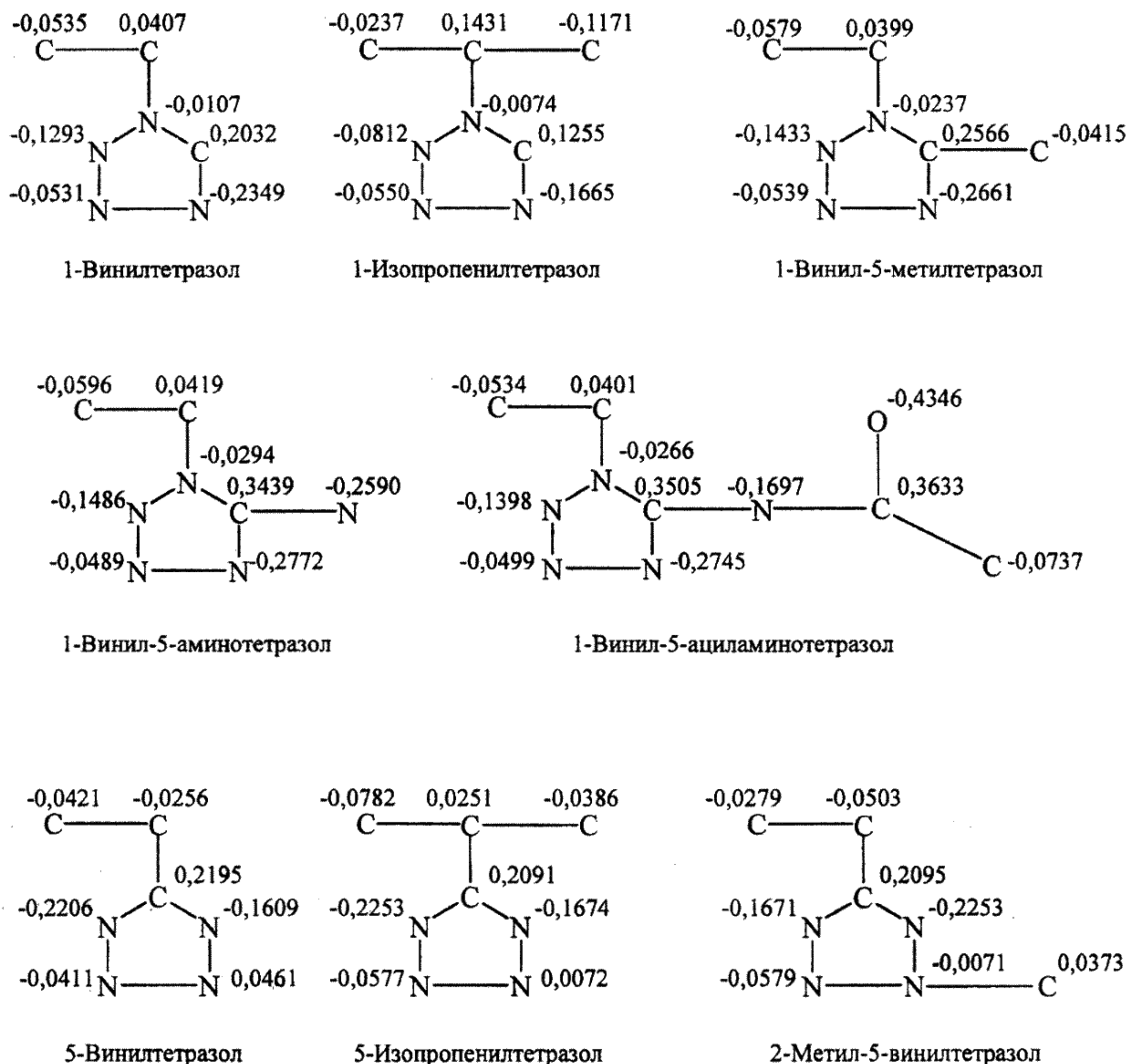


Рис. 1. Молекулярные диаграммы винилтетразолов



Расчет суммарной ( $\sigma+\pi$ ) электронной плотности показал, что в молекулах С-винилтетразолов оба углеродных атома винильной группы несут отрицательный заряд; у N-винилтетразолов заряд на  $\alpha$ -углеродном атоме положительный, что может быть связано с  $\sigma$ -акцепторными свойствами атома азота при двойной связи. Общая электронная плотность на  $\beta$ -углеродном атоме винильной группы в обоих случаях выше, чем на  $\alpha$ -атоме. Для  $\pi$ -электронного распределения характерна обратная поляризация (табл. 3) (отрицательный  $\pi$ -электронный заряд сосредоточен на  $\alpha$ -углеродном атоме связи  $C=C$ ), что свидетельствует о  $\pi$ -акцепторном действии тетразолильного заместителя. Полная поляризация винильной группы ( $\Delta q_{\beta\alpha}$ ) у N-винилтетразолов выше, чем у С-винилтетразолов. Введение в положение 5 гетероцикла молекулы 1-винилтетразола электронодонорных заместителей  $CH_3$  и  $NH_2$  приводит к ослаблению акцепторного действия тетразолильного заместителя на винильную группу. Вследствие этого суммарный ( $\sigma+\pi$ ) отрицательный заряд на  $\beta$ -углеродном атоме и полная поляризация двойной связи винильной группы увеличивается. Аналогичные изменения в распределении электронной плотности вызывают введение в положение 2 молекулы 5-винилтетразола алкильного заместителя, причем не зависимо от его размера и строения [ 20 ].

Введение метильного радикала непосредственно в винильную группу приносит существенные изменения в распределение зарядов. Как у N-изопропенилтетразола, так и у С-изопропенилтетразола полный ( $\sigma+\pi$ ) отрицательный заряд сосредоточен на  $\beta$ -углеродном атоме, а положительный на  $\alpha$ -атоме изопропенильной группы. Обращает на себя внимание значительно большая полярность ( $\Delta q_{\beta\alpha}$ )  $C=C$  связи в изопропенильных производных по сравнению с соответствующими винильными соединениями.

Анализ распределения электронной плотности в гетероциклическом фрагменте (рис. 1) показал, что расположение винильной группы при С-атоме практически не влияет на характер атомных зарядов в цикле при сравнении с незамещенным тетразолом [ 68 ]. Атом углерода и «пиррольный» атом азота несут положительные заряды, а «пиридиновые» атомы азота отрицательные. Расположение винильной группы при N(1) атоме несколько изменяет распределение электронной плотности тетразольного цикла. Обладая  $\sigma$ -акцепторными свойствами «пиррольный» атом азота при винильной группе приобретает незначительный отрицательный заряд: положительный заряд в молекулах N-винилтетразолов сосредоточен только на углеродном атоме цикла. Наибольший отрицательный заряд в молекулах 1- и 5-винилтетразолов сосредоточен на атоме N(4). Введение электронодонорных заместителей  $CH_3$  и  $NH_2$  в 5-ое положение цикла молекулы 1-винилтетразола еще больше повышает электронную плотность атома N(4). Наличие  $CH_3$  радикала во 2-ом положении гетероцикла в молекуле 2-метил-5-винилтетразола несколько снижает отрицательный заряд у атома N(4) и повышает отрицательный заряд на атоме N(1) цикла по сравнению с 5-винилтетразолом.

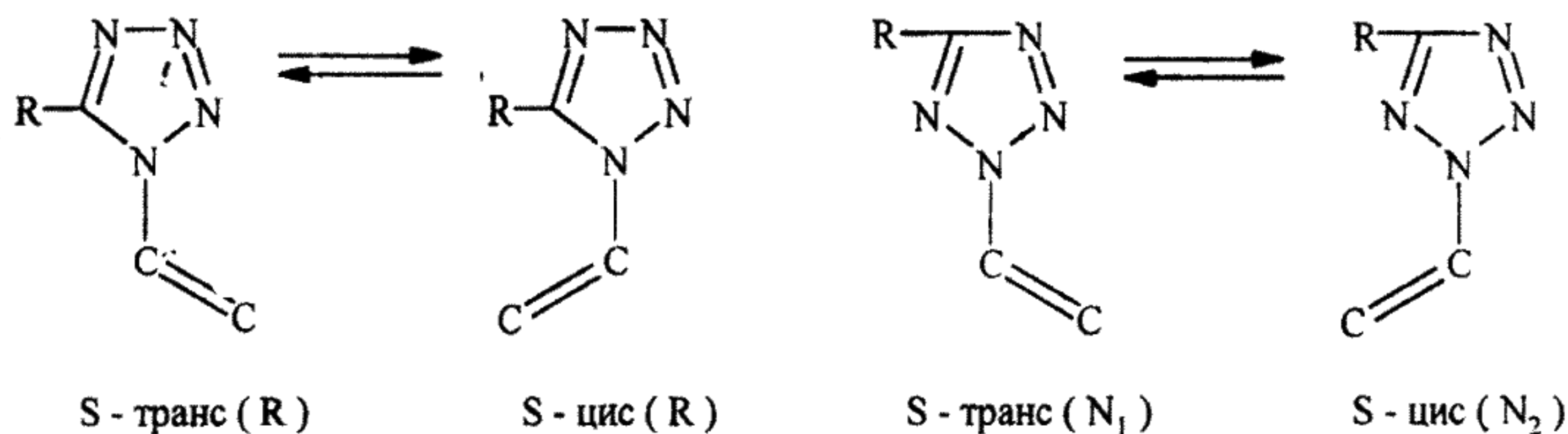


Таблица 3. Параметры электронного строения винилтетразолов\* [ 66, 67 ]

Мономер	$q_{\alpha} \times 10^4$	$q_{\beta} \times 10^4$	$\Delta q_{\beta\alpha} \times 10^4$	$q_{\alpha}^{\pi} \times 10^4$	$q_{\beta}^{\pi} \times 10^4$	$\Delta q_{\beta\alpha}^{\pi} \times 10^4$	$E_{\text{НВМО}}$	$E_{\text{ВЗМО}}$
1-Винилтетразол	407	-536	-943	-464	179	643	-1.483	-10.482
1-Винил-5-метилтетразол	399	-579	-978	-424	101	525	-1.243	-10.334
1-Винил-5-аминотетразол	419	-596	-1015	-405	59	464	-1.243	-10.097
1-Винил-5-ацилминотетразол	401	-534	-935	-478	163	641	-1.531	-10.772
1-Изопропенилтетразол	1023	-910	-1933	-	-	-	-1.034	-9.793
5-Винилтетразол (1Н)** (2Н)	-245 -256	-407 -421	-162 -165	-177 -212	599 559	776 771	-1.726 -1.769	-10.100 -9.933
2-Метил-5-винилтетразол	-279	-503	-224	-156	407	567	-1.588	-9.843
5-Изопропенилтетразол (1Н)** (2Н)	105 251	-527 -782	-632 -1033	-50 -103	348 232	398 336	-1.614 -1.794	-9.776 -9.618

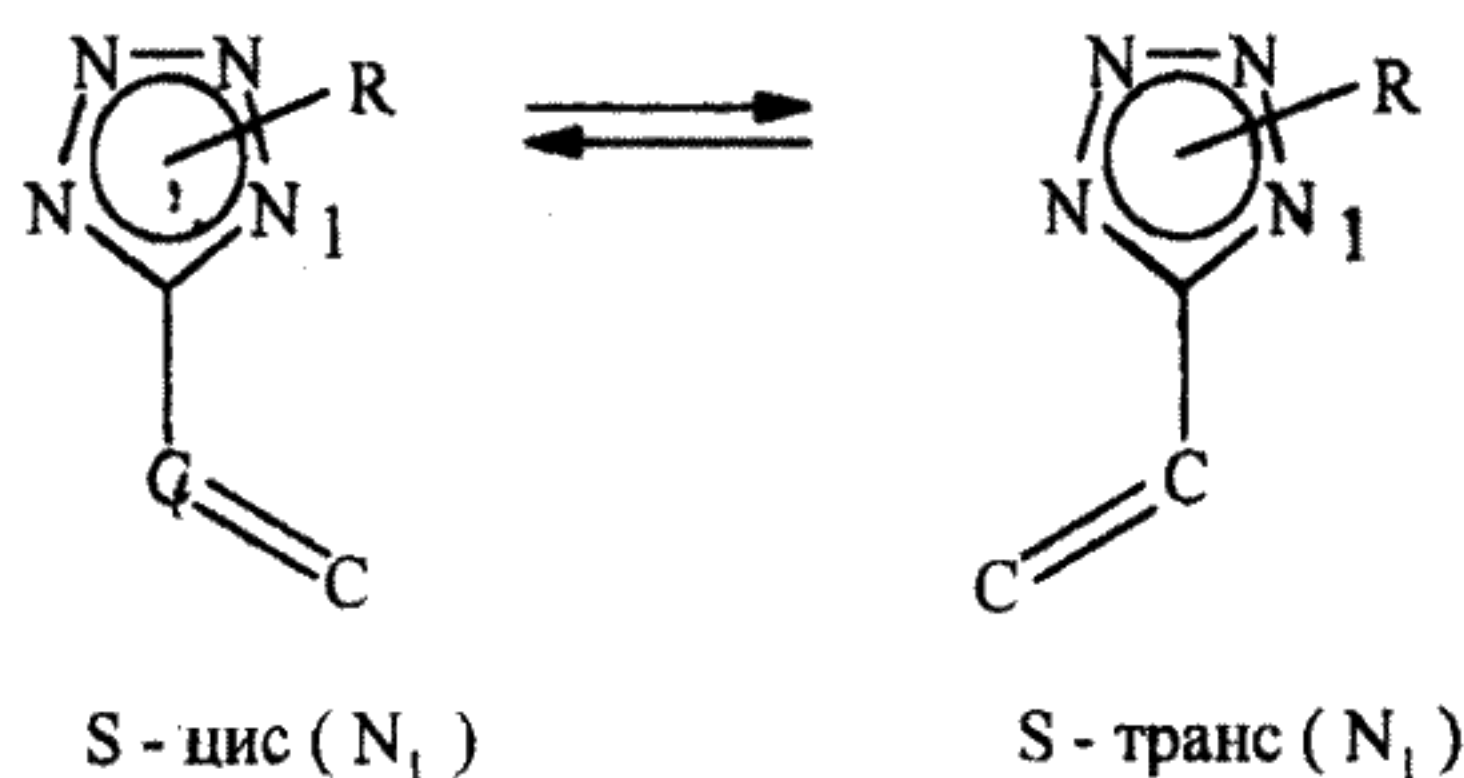
\*  $q_{\alpha}$  и  $q_{\beta}$ ,  $q_{\alpha}^{\pi}$  и  $q_{\beta}^{\pi}$  - соответственно полные и  $\pi$ -электронные заряды на  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродных атомах винильной группы.  
 $\Delta q_{\beta\alpha} = q_{\beta} - q_{\alpha}$  и  $q_{\alpha}^{\pi} = q_{\beta}^{\pi} - q_{\alpha}^{\pi}$ . \*\* Приведены расчеты молекул с положением протона у первого (1Н) и второго (2Н) атомов азота.

Рассматривая вопрос о взаимном влиянии двух ненасыщенных фрагментов в молекулах винилтетразолов, следует коснуться пространственного строения молекул этих соединений. Согласно расчетам полуэмпирическим методом AM1, оптимизированная геометрия мономеров является плоской. Для соединений у которых гетероароматическое ядро сопряжено с ациклическим ненасыщенным фрагментом свойственна *S*-*цис-транс*-изомерия\*. Для С- и N-винилтетразолов возможны оба конформера [ 50, 56, 60, 70-76 ]:



R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, CF<sub>3</sub>, Ph, NH<sub>2</sub>, I, NO<sub>2</sub>

R = H, CH<sub>3</sub>, Ph



R = H, 1-CH<sub>3</sub>, 1-*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 1-*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; 2-CH<sub>3</sub>, 2-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 2-*i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 2-*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

На основании корреляционной зависимости интегральных интенсивностей валентных колебаний С=С связи винильной группы от разницы электронных зарядов на углеродных атомах для ряда незамещенных N-винилазолов в ра-

\* В данном месте следует сделать оговорку, связанную с неодинаковой трактовкой *S*-*цис-транс*-изомерии разными авторами. Так, например, Афониным А.В. [ 77 ] с соавт. отношение к тому или иному конформеру у N-винилтетразолов рассматривается с точки зрения поворота винильной группы относительно НЭП атома N<sub>1</sub>, независимо от наличия в положении 5 заместителей. Но в данной работе для приведения многочисленных результатов к единой системе авторы использовали трактовку *S*-*цис-транс*-изомерии, предлагаемую Гапоником П.Н. с соавторами. В данном случае принадлежность к *S*-*цис-транс*-конформеру как у N-винил- (1- или 2-), так и у 5-винилтетразолов, определяется поворотом винильной группы относительно заместителей в гетероцикле.



боте [ 56 ] был сделан вывод о преимущественном существовании *S-транс*-конформации. В то же время данные ЯМР  $^{13}\text{C}$  [ 60 ] не исключают равнозначное существование *S-цис*-конформации. Более поздние исследования стереохимических зависимостей прямых констант спин-спинового взаимодействия  $^{13}\text{C}$  -  $^1\text{H}$  в винильной группе винилазолов выявили тенденцию возрастания доли *S-транс*- формы в смеси конформеров с увеличением числа атомов азота в гетероцикле [ 71, 72 ]. Поэтому можно предполагать, что 1-винилтетразол находится преимущественно в *S-транс*- форме. Введение заместителей в 5-ое положение гетероцикла стабилизирует *S-транс*- конформацию N-винилтетразолов [ 72, 78 ]. Для незамещенного 5-винилтетразола существование обоих конформеров равнозначно, что подтверждается данными ИК-спектроскопии [ 76 ]. Влияние алкильного заместителя во 2-ом положении гетероцикла C-винилтетразола на конформационный состав различными авторами оценивается по-разному. Согласно работе [ 73 ] 2-метил-5-винилтетразол представляет смесь *S-цис-транс*- конформеров, соотношение которых изменяется от температуры и природы растворителя, в котором растворено вещество, а по данным электронографического исследования 2-метил-5-винилтетразола в газовой фазе – исключительно в *S-цис*-форме [ 70 ]. По мнению автора работы [ 69 ], основанному на квантово-химических расчетах, для 2R-5-винилтетразолов содержание поворотных изомеров практически не зависит от размера заместителя в цикле, тогда как для 1R-5-винилтетразолов конформационное равновесие определяется, главным образом, стерическим влиянием заместителя, и доля *S-транс*-конформера возрастает по мере увеличения объема алкильного радикала.

### 1.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ

Успехи в области синтеза винильных производных тетразола инициировали работы и по исследованию их физико-химических и спектральных свойств. Эти исследования представляют интерес не только в плане установления характеристических констант, необходимых для идентификации получаемых соединений, но и важны для изучения внутримолекулярного взаимодействия винильного и гетероциклического фрагментов, определяющего строение молекулы в целом. Исследования в этой области в совокупности с квантово-химическими методами могут дать значительную информацию для решения вопроса установления количественных взаимосвязей между структурными, физико-химическими, спектральными характеристиками и параметрами реакционной способности изучаемых соединений, в частности, в реакции радикальной полимеризации. Именно в таком аспекте рассматриваются спектральные данные винилтетразолов в подавляющем большинстве опубликованных работ [ 20, 51, 53, 61, 74, 79, 80 ]. Однако, общим недостатком



таких работ является либо ограниченный набор объектов, имеющийся у исследователей, либо ограниченный объем экспериментальных данных по реакционной способности соединений.

В данной главе авторы сделали попытку систематизировать и представить накопленный литературный и свой материал по физико-химическим и спектральным свойствам винилтетразолов через призму взаимовлияния двух ненасыщенных фрагментов, объединенных в одной молекуле.

### 1.3.1. Дипольные моменты винилтетразолов

Найденные экспериментально дипольные моменты ( $\mu$ ) винилтетразолов (табл. 4) значительно превосходят таковые для винильных производных азолов с меньшим числом атомов азота в цикле: для 1-винилимидазола  $\mu$  равен 3,2 D, 1-винилпиразола – 1,9 D, 1-винил-1,2,4-триазола – 3,05 D [81, 82]. Это свидетельствует о большей полярности молекул винилтетразолов по сравнению с другими винилазолами.

Таблица 4. Дипольные моменты, потенциалы полярографического восстановления\* и УФ-спектры\*\* винилтетразолов [40]

Соединение	$\mu$ , D	$E_{1/2}$ , В	УФ-спектры	
			$\lambda_{\text{макс}}$ , см <sup>-1</sup>	$\epsilon \cdot 10^{-3}$
1-Винилтетразол	5,34	-2,52	44840	7,30
			44700***	6,10***
1-Винил-5-метилтетразол	5,71	-2,59	45500	6,45
1-Винил-5-аминотетразол	7,10	-2,70	41300	6,00
1-Винил-5-ациламинотетразол	4,05	-2,67	43800	8,78
			51000	7,63
1-Винил-5-фенилтетразол***			41840	11,80
1-Изопропенилтетразол			43000	5,00
5-Винилтетразол	5,21	-2,00	46000	10,75
2-Метил-5-винилтетразол	2,34	-2,42	45800	10,30
5-Изопропенилтетразол	4,77	-2,03	44960	8,60

\* Растворитель ДМФА. \*\* Растворитель ацетонитрил. \*\*\* Данные работы [23].

Большое значение дипольного момента тетразола связывают с проявлением поляризующего эффекта неподеленных пар атомов азота, что приводит к

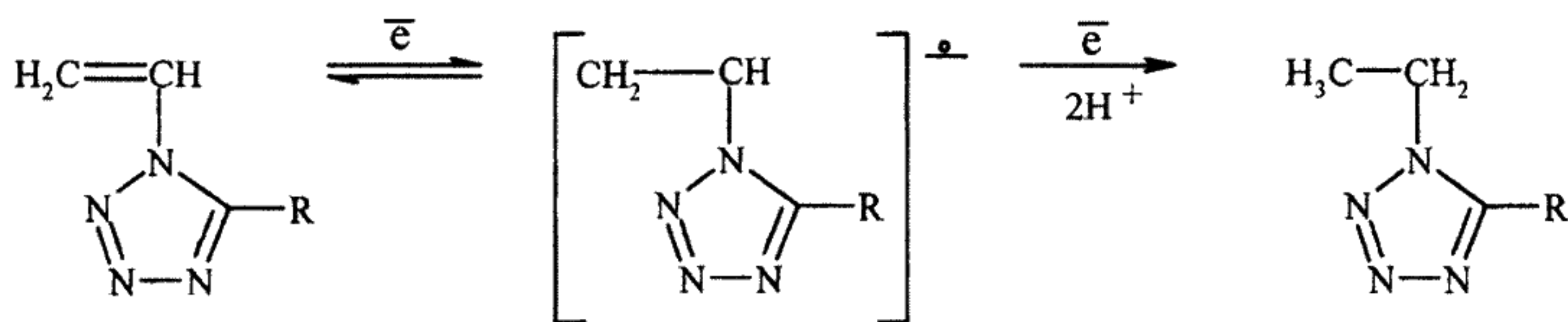


неравномерному распределению электронной плотности в цикле [ 69 ]. Введение винильной группы еще в большей степени способствует неравномерности распределения зарядов. Дипольные моменты непредельных производных тетразола ( табл. 4 ), как правило, выше данных характеристик соответствующих невинилированных замещенных тетразола ( тетразол  $\mu = 5,14$ ; 5-метилтетразол  $\mu = 5,17$ ; 5-аминотетразол –  $5,71 \text{ D}$  [ 4, 5 ] ). Введение изопренильной группы в 5-ое положение цикла, наоборот, снижает полярность молекулы по сравнению с тетразолом. Низкой величиной дипольного момента отличается молекула 2-метил-5-винилтетразола, что характерно для производных тетразола, имеющих заместитель во 2-ом положении гетероцикла, в том числе и для 2,5-замещенных [ 83 ]. Следует отметить, что значительное различие в полярности 1- и 2-замещенных тетразола послужило основой для предположения о существовании молекулы незамещенного тетразола в 1-Н таутомерной форме. Подтверждением этому служит сопоставление экспериментально найденного дипольного момента тетразола (  $5,14 \text{ D}$  ) с рассчитанными теоретически значениями  $\mu$  для 1-Н (  $4,8\text{--}5,23 \text{ D}$  ) и 2-Н (  $1,63\text{--}2,35 \text{ D}$  ) таутомерных форм тетразола [ 5 ]. Исходя из высоких значений  $\mu$  5-винилтетразола и 5-изопренил-тетразола, по аналогии с незамещенным тетразолом, можно предположить, что молекулы обоих винилтетразолов существуют преимущественно в 1-Н форме.

### 1.3.2. Полярографические исследования винилтетразолов

Наглядным примером взаимного влияния двух ненасыщенных фрагментов в молекулах винилтетразолов являются результаты полярографических исследований данных соединений [ 40, 67, 84 ]. Винилтетразолы полярографически активны, но механизм восстановления N- и незамещенных C-винильных производных различный.

N-Винилтетразолы, подобно вообще олефинам [ 85 ] и винилазолам, в частности [ 86 ], в присутствии протонодоноров восстанавливаются по двух-электронному механизму с полным восстановлением винильной группы:



где  $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{NHCOCH}_3$ .

Анализ данных полярографических исследований свидетельствует, что в ряду винилазолов с накоплением атомов азота в гетероцикле потенциал полуволны восстановления ( $E_{1/2}$ ) сдвигается в область менее отрицательных значений (табл. 5), т.е. винильные производные тетразола восстанавливаются с наибольшей легкостью.

Т а б л и ц а 5. Полярографические характеристики винилазолов и константы Гаммета азолильных заместителей (фон – 0,05М раствор Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> в ДМФА)

В и н и л а з о л	$E_{1/2}$ , В [ 86 ]	$\sigma$ [ 53 ]
1-Винилпиррол	-3,1	0,10
1-Винилпиразол	-3,0	0,19
1-Винилимидазол	-3,0	0,24
1-Винил-1,2,4-триазол	-2,75	0,37
1-Винил-1,2,3-триазол	-2,71	0,40
1-Винилтетразол	-2,52 [ 40 ]	0,52

При переходе от 1-винилпиррола к 1-винилтетразолу усиливаются электроакцепторные свойства азолильного заместителя, причем, наблюдается линейная корреляция между значениями  $E_{1/2}$  и константами Гаммета заместителей при винильной группе:

$$E_{1/2} = ( -3,28 \pm 0,56 ) + ( 1,42 \pm 0,12 ) \sigma$$

$r = 0,98$ 
 $n = 6$

Введение таких групп, как -CH<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, в положение 5 тетразольного цикла вызывает повышение электронной плотности на винильной группе, что приводит к сдвигу  $E_{1/2}$  восстановления винильной группы в область более отрицательных значений потенциалов по сравнению с 1-винилтетразолом (табл. 4). При этом изменение  $E_{1/2}$  соответствует электронному эффекту, создаваемому заместителями в цикле. Наблюдается удовлетворительная корреляция между изменением  $E_{1/2}$  и заряда на β-углеродном атоме, разностью зарядов на углеродных атомах винильной группы и индукционными константами ( $\sigma_I$ ) [ 40, 83 ] соответствующих тетразолильных заместителей:

$$E_{1/2} = ( -1,04 \pm 0,10 ) + ( 27,33 \pm 2,77 ) q_\beta$$

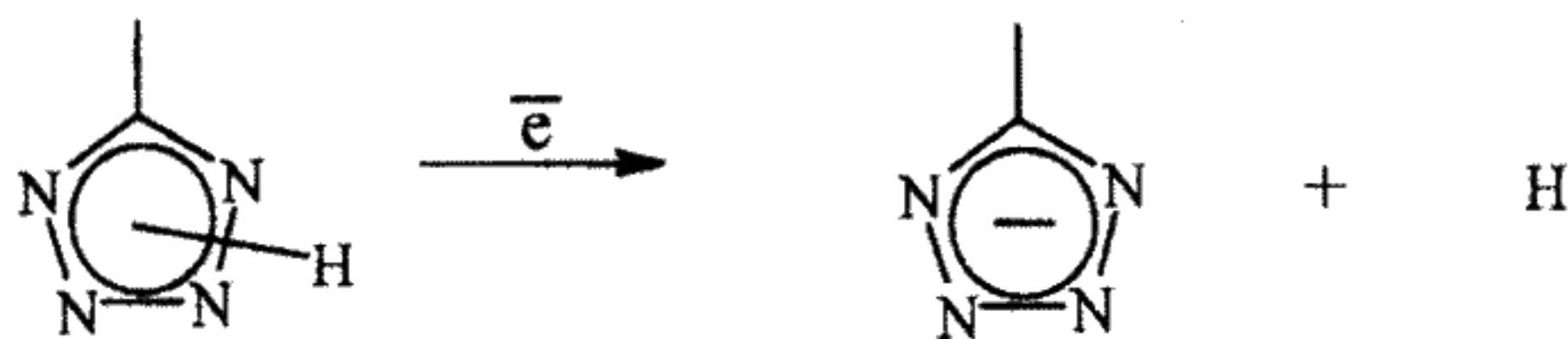
$$E_{1/2} = ( -5,02 \pm 0,48 ) + ( 24,66 \pm 0,79 ) \Delta q_{\beta\alpha}$$

$$E_{1/2} = ( -4,32 \pm 0,43 ) + ( 2,71 \pm 0,51 ) \sigma_I$$

Совершенно иной механизм восстановления наблюдается для 5-замещенных тетразола, в том числе и для винильных производных тетразола. В отли-



чие от N-винилтетразолов, у 5-винил- и 5-изопропенилтетразола не происходит восстановления двойной связи винильного фрагмента. Полярографическая активность тетразола ( $E_{1/2} = -2,13$  В) и его 5-замещенных обусловлена кислотными свойствами этих соединений, и наблюдаемая полярографическая волна относится к восстановлению протона [ 84 ]. Восстановление протекает по одноэлектронному механизму:



Природа заместителя в 5-ом положении цикла влияет на величину  $E_{1/2}$ . Для 5-замещенных тетразола наблюдается линейная корреляция между потенциалом полуволны восстановления кислого протона в ДМФА и величиной  $pK_a$  данных соединений в воде (рис. 2) [ 67 ].

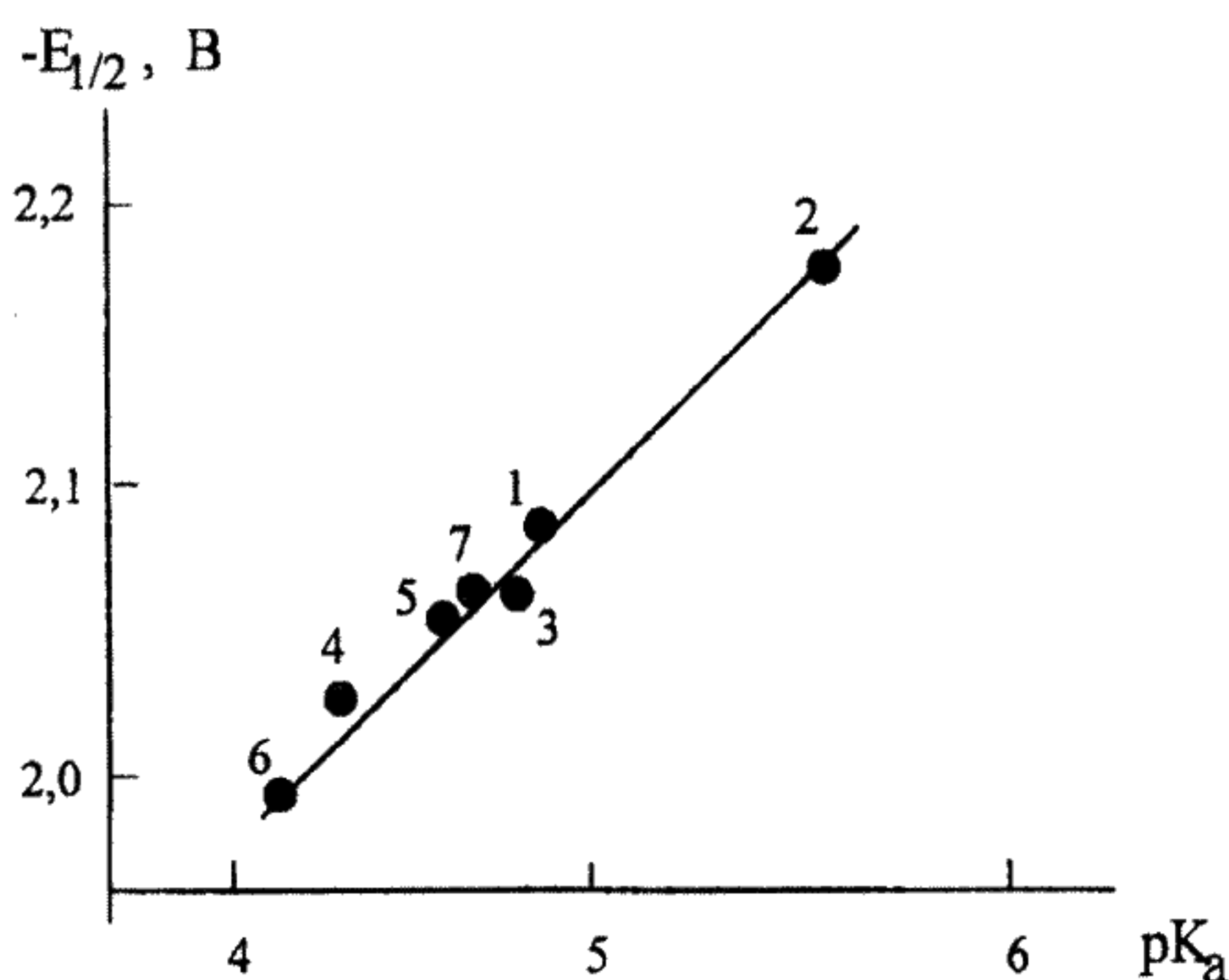


Рис. 2. Зависимость потенциала полуволны восстановления ( $E_{1/2}$ ) в ДМФА от величины  $pK_a$  в воде для 5-замещенных тетразола: тетразол (1), 5-метилтетразол (2), 5-( $\beta$ -хлорэтил)тетразол (3), фенилтетразол (4), этиловый эфир 5-тетразолилуксусной кислоты (5), 5-винилтетразол (6), поли-5-винилтетразол (7). (Значения  $pK_a$  соединений 1, 2, 4 взяты из работы [87])

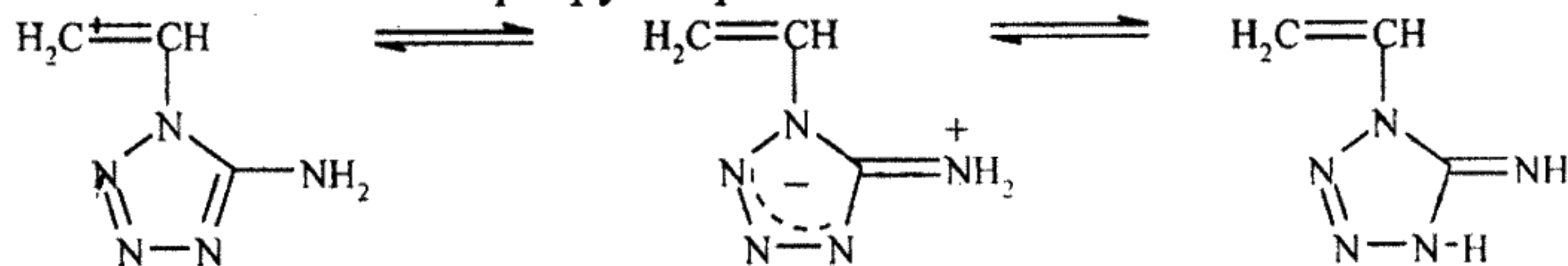
Введение винильной группы приводит к возрастанию кислотных свойств тетразольного цикла и сдвигу  $E_{1/2}$  в область меньших значений потенциала катода по сравнению с незамещенным тетразолом.

### 1.3.3. УФ-спектроскопия винилтетразолов

Электронные спектры поглощения винильных производных тетразола в литературе не описаны. Между тем, характеристические полосы УФ-поглощения винилтетразолов могут служить для идентификации соединений, характеризовать их структуру и свойства. Поэтому авторы сочли необходимым привести результаты собственных спектроскопических исследований.



Наличие сопряжения  $\pi$ -систем гетероцикла и винильной группы обуславливает существование интенсивных полос поглощения в ближней ультрафиолетовой области (табл. 4) как у N-, так и у C-винилтетразолов. Введение заместителей в 5-ое положение гетероцикла молекулы 1-винилтетразола приводит к некоторому снижению коэффициента экстинкции ( $\epsilon$ ) полос поглощения, что можно предположительно объяснить ослаблением сопряжения между ненасыщенными фрагментами вследствие некоторого выхода винильной группы из плоскости в молекулах 1-винил-5-амино- и 1-винил-5-метилтетразола. Подобный эффект возможен и при введении метильного радикала непосредственно в  $\alpha$ -положение винильной группы: величины  $\epsilon$  1- и 5-изопропенилтетразолов ниже таковых для 1- и 5-винилтетразолов. Введение метильного заместителя во 2-ое положение гетероцикла молекулы 5-винилтетразола практически не сказывается на частоте и интенсивности полосы УФ-поглощения, что свидетельствует об отсутствии конформационных изменений.



Параметры полос УФ-поглощения N-винилтетразолов и 2-метил-5-винилтетразола не зависят от природы растворителя, в котором производили съемку спектра, от концентрации вещества и от pH среды ( в интервале pH 1-14 ). Зависимость спектральных характеристик от указанных параметров наблюдали для ионизирующегося 5-винилтетразола: в воде при изменении концентрации вещества или при повышении pH наблюдали смещение полосы поглощения в более низкочастотную область. В ионизованной форме 5-винилтетразол поглощает при  $\nu = 45200 \text{ см}^{-1}$  ( $\epsilon=9900$ ) [ 40 ]. В отличие от водных растворов в ацетонитриле и этаноле концентрационных изменений по-



лосы поглощения не обнаружено, что свидетельствует о недиссоциированном состоянии молекул соединения в этих растворителях.

### 1.3.4. ИК-спектроскопия винилтетразолов

Данные о колебательных спектрах винилтетразолов немногочисленны: можно отметить лишь две работы, в которых детально анализируются ИК-спектры незамещенных 1- и 5-винилтетразолов [ 76, 77 ], и несколько публикаций авторов, в которых анализ спектров винильных соединений тетразолов использован для доказательства структуры полимеров на их основе [ 84, 88, 89 ].

ИК-спектры винилтетразолов можно разделить на три области, которые определяются характером и местоположением заместителей в гетероцикле. Низкочастотное поглощение в области  $600-1000\text{ см}^{-1}$ , обусловленное, в основном, внеплоскостными колебаниями C-H, деформационными и торсионными колебаниями тетразольного цикла [ 76, 77, 90 ], заметно изменяется в зависимости от места присоединения винильной группы и природы заместителя в гетероцикле. Частоты скелетных колебаний тетразольных циклов проявляются в области  $1000-1500\text{ см}^{-1}$  и характеризуются независимо от строения винилтетразола несколькими интенсивными полосами поглощения при  $1030-1090$ ,  $1125-1150$ ,  $1250-1270$ ,  $1320-1390$  и  $1430-1470\text{ см}^{-1}$ . Противоречивые мнения существуют по интерпретации интенсивной полосы поглощения в области  $1560-1580\text{ см}^{-1}$ , проявляющейся в спектрах тетразола и его 5-винильного производного. На основании квантово-химических расчетов авторы публикаций [ 77, 90 ] склонны отнести это поглощение к колебаниям C=N цикла. Однако, проведенный авторами данной работы анализ собственных ИК-спектроскопических исследований винилтетразолов, модельных соединений 1-, 2-, 1,5-, 2,5-замещенных, а также солевых форм 5-замещенных тетразола, показал [ 88 ] отсутствие в них полосы при  $1560-1580\text{ см}^{-1}$ . Данный факт послужил основой для предположения о принадлежности данного поглощения к деформационным колебаниям связи N-H, которая присутствует только у 5-замещенных тетразола в неионизованной форме.

Двойная C=C связь винильной группы в спектрах всех изученных винилтетразолов проявляется в виде узкой полосы поглощения при  $1645-1655\text{ см}^{-1}$ . Интенсивность данного поглощения для различных винилзамещенных тетразолов находится в согласии с описанной в [ 57 ] зависимостью интегральных интенсивностей валентных колебаний C=C связи от полярности винильной группы. Большая полярность винильных фрагментов в молекулах N-винилтетразолов обуславливает более высокую интенсивность полос поглощения при  $1645-1655\text{ см}^{-1}$  в спектрах данных соединений по сравнению с C-винильными производными. Более детальный анализ спектров 2-метил-5-винилтетразола позволил авторам [ 74 ] в области колебаний двойной C=C связи обнаружить две полосы поглощения: одиночную при  $1656\text{ см}^{-1}$  и дублетную



1648 и 1645  $\text{см}^{-1}$ . Эти полосы были отнесены к валентным колебаниям винильных групп двух различных поворотных изомеров 2-метил-5-винилтетразола. Деформационные колебания  $=\text{C}-\text{H}$  связи винильной группы проявляются в области 960-980  $\text{см}^{-1}$ .

Наиболее существенные различия в ИК-спектрах винилтетразолов проявляются в высокочастотной области 2200-3700  $\text{см}^{-1}$ . Наличие одновременно кислотного протона и атомов «пиридинового» типа в циклах молекул 5-винил- и 5-изопропенилтетразола приводит к межмолекулярному взаимодействию, характерному для N-H незамещенных азолов [ 4, 91 ]. В ИК-спектрах 5-винилтетразолов проявляется широкая полоса поглощения в области 3000-3500  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям N-H...N, и при 2300-2800  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям при четвертичном атоме азота  $\geq\text{N}^+-\text{H}$  [ 92 ]. В спектрах N-винилтетразолов данные полосы отсутствуют. Это указывает на существование в конденсированном состоянии у 5-винил- и 5-изопропенилтетразолов наряду с молекулярной формой, еще двух форм: ассоциированной водородными связями и ионизованной вследствие полного переноса протона:



Для N-винилтетразолов и N-алкил-5-винилтетразолов в области 2900-3200  $\text{см}^{-1}$  проявляются полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями  $\nu(\text{CH})$ . Причем авторы [ 76 ] относят сложную структуру данной полосы в спектре 1-винилтетразола к проявлению ассоциации молекул соединения через связь  $\geq\text{C}-\text{H}^+\cdots\text{N}$ .

В высокочастотной области проявляются полосы поглощения аминогруппы в ИК-спектрах 1-винил-5-аминотетразола: 3150 и 3330  $\text{см}^{-1}$  [ 40 ]. Результаты ИК-спектроскопии, как и УФ-спектроскопии, дают повод подтвердить существование амино-иминной перегруппировки в молекуле 1-винил-5-аминотетразола: в спектрах присутствует полоса поглощения при 1670-1680  $\text{см}^{-1}$ , которую можно отнести к колебаниям экзоциклической  $\text{C}=\text{N}$  связи имино формы.

### 1.3.5. ЯМР-спектроскопия винилтетразолов

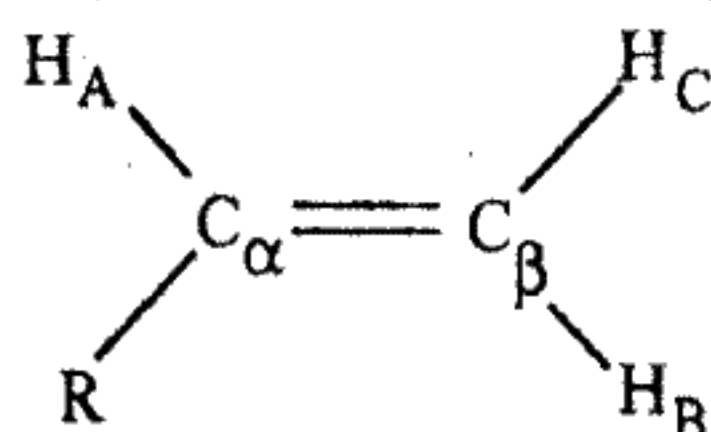
Из всех спектральных методов наиболее широкое применение в исследовании строения винильных производных тетразолов получила спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Это не удивительно, поскольку ЯМР позволяет не только идентифицировать синтезируемое соединение, дать информацию о его электронном и конформационном строении, определить характер внутримолеку-



лярных взаимодействий, но позволяет и оценить реакционную способность соединения. В частности, модная тенденция установления корреляционных зависимостей между параметрами химических сдвигов ( ХС ) сигналов атомов винильного фрагмента и активностью соединения в радикальной (со)полимеризации не обошла стороной винилтетразолы. В некоторых случаях была установлена достоверная корреляция ( см. гл. 3 ). В данном разделе имеющаяся в литературе информация по ЯМР спектрам винилтетразолов представлена с точки зрения взаимного влияния гетероциклического фрагмента и винильной группы.

Характеристическими для винильной группы молекул N-винилтетразолов являются сигналы ядер протонов с ХС, лежащими в диапазоне:  $H_A$  – 7,20-7,40 м.д. ( квадруплет );  $H_B$  – 5,96-6,05 м.д. ( дублет );  $H_C$  – 5,30-5,50 м.д. ( дублет ) и сигналы ядер углерода с ХС в диапазоне:  $C_\alpha$  - 126-128 м.д. и  $C_\beta$  - 106-114 м.д. Повышенное экранирование атома  $C_\beta$  относительно атома углерода в этилене ( ХС атома углерода в этилене равен 123, 3 м.д. ) свидетельствует об эффективности сопряжения винильной группы и тетразольного цикла [ 61 ].

Т а б л и ц а 6. Химические сдвиги  $^{13}C$  и  $^1H$  (  $\delta$ , м.д. ) 1-винилазолов [ 61 ]



Винилазол	$H_A$	$H_B$	$H_C$	$C_\alpha$	$C_\beta$	$\Delta \delta_{\alpha\beta}$
1-Винилпиррол	7,01	4,97	4,48	129,85	95,53	34,32
1-Винилимидазол	6,90	5,19	4,67	130,45	100,83	29,62
1-Винилпиразол	6,96	5,43	4,59	133,45	99,45	34,00
1-Винил-1,2,4-Триазол	7,09	5,46	4,98	129,75	104,11	25,64
1-Винил-1,2,3-Триазол*	7,35	5,65	5,12	131,64	106,59	25,05
1-Винилтетразол*	7,39	6,05	5,50	127,20	109,66	17,54

\* ДАННЫЕ АВТОРОВ.

Сопоставление данных ЯМР-спектроскопии во всем ряду винильных производных азолов ( табл. 6 ) выявило следующие закономерности:



1. Увеличение числа атомов азота в гетероцикле приводит к сдвигу сигналов  $H_\beta$  и  $C_\beta$  в слабое поле, причем между ХС этих ядер найдена линейная зависимость [ 61 ].

$$\delta C_\beta = (37,0 \pm 12,7) + (14,3 \pm 2,6) \delta H_\beta$$

$r = 0,985 \quad n = 7$

2. Сдвиг сигнала  $C_\beta$  в слабое поле коррелирует с электронным влиянием азотильного заместителя, выражаемого через константу  $\sigma_p$  [ 61 ]:

$$\delta C_\beta = (93,1 \pm 1,0) + (31,2 \pm 30) \sigma_p$$

$r = 0,997 \quad n = 6$

3. В этом же направлении наблюдается уменьшение величин разности ХС  $C_\beta$  и  $C_\alpha$  атомов винильной группы, обусловленное экранированием  $C_\alpha$  и дезэкранированием  $C_\beta$ . Причем установлена взаимосвязь между разностью ХС  $C_\beta$  и  $C_\alpha$  ( $\Delta \delta_{\alpha\beta}$ ) и полярностью винильной группы, выражаемой разностью  $\pi$ -электронных зарядов на атомах углерода ( $\Delta q_{\alpha\beta}$ ) [ 61 ].

$$\Delta \delta_{\alpha\beta} = (20,8 \pm 1,7) + (743,6 \pm 132,8) \Delta q_{\alpha\beta}$$

$r = 0,990 \quad n = 6$

Таким образом данные ЯМР спектроскопии подтверждают, что в ряду винилазолов наибольшим электроноакцепторным эффектом по отношению к винильной группе обладает тетразолильный заместитель.

Отмеченные для N-винилазолов закономерности проявляются и для ряда винилтетразолов. Введение электронодонорных заместителей в тетразольный цикл приводит к закономерному сдвигу ХС сигнала  $C_\beta$  в область сильного поля ( табл. 7 ) в соответствии с ростом рассчитанной суммарной электронной плотности на  $\beta$ -углеродном атоме. Изменение ХС  $C_\beta$  коррелирует с индукционными константами  $\sigma_I$  тетразолильных заместителей [ 40 ]:

$$\delta C_\beta = (70,1 \pm 10,2) + (60,9 \pm 8,8) \sigma_I$$

Значение ХС  $C_\beta$  для 1-винил-5-ациламинотетразола указывает на более выраженный электронодонорный характер заместителя  $NHCOCH_3$  по сравнению с ожидаемым из результатов расчетов зарядовых характеристик молекулы мономера. Аналогичный результат был отмечен выше при анализе полярографического исследования данного соединения. Следует отметить симбатность изменений значений  $E_{1/2}$  и ХС  $^{13}C_\beta$ , что с определенной степенью корреляции можно выразить уравнением [ 67 ]:

$$E_{1/2} = (0,044 \pm 0,016) \delta C_\beta - (7,360 \pm 1,780)$$

Влияние тетразолильного заместителя на ХС атомов винильной группы определяется и местоположением ненасыщенного фрагмента в гетероцикле. В спектрах ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  соответствующих 1- и 2-винилтетразолов сложно выявить какое-то существенное различие в ХС сигналов атомов винильной группы. Анализируя данные работы [ 72 ], можно отметить незначительный сдвиг сигнала атома  $C_\beta$  ( на 1 - 3 м.д. ) в область более сильного поля для 2-винилтетразола и его замещенных по сравнению с соответствующими 1-винильными производными. Расположение же винильной группы у атома углерода в положении 5 гетероцикла существенно меняет картину ЯМР спектров



$^{13}\text{C}$  винилтетразолов: для 5-винилтетразола более слабопольным является сигнал  $\beta$ -углеродного атома ( табл. 7 ). Полярность  $\text{C}=\text{C}$  связи винильной группы (  $\Delta q_{\alpha\beta}$  ) в молекуле 5-винилтетразола существенно ниже чем у 1-винильного производного ( табл. 3 ) и соответственно ниже и разность ХС  $\Delta \delta_{\alpha\beta}$ . Введение алкильного заместителя в 1-ое положение цикла молекулы 5-винилтетразола практически не сказывается на ХС атомов винильной группы. Для 2-алкил-5-винилтетразолов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ , как и в случае 1-винилтетразолов, слабопольным является сигнал атома  $\text{C}_\alpha$ , но разность ХС  $\Delta \delta_{\alpha\beta}$  еще меньше, чем у незамещенного 5-винилтетразола [ 20 ]. Введение метильного радикала в  $\alpha$ -положение винильной группы существенно повышает полярность  $\text{C}=\text{C}$  связи как у С-, так и у N-винильных производных, что приводит к значительному увеличению в обоих случаях значений  $\Delta \delta_{\alpha\beta}$ .

Форма сигналов ядер протонов в ЯМР спектрах  $^1\text{H}$  5-винилтетразолов не отличается от таковой для 1-винилтетразолов, но ХС протонов винильной группы лежат в более узком диапазоне: 5,62 – 6,91 м.д.. В ЯМР спектрах  $^1\text{H}$  1- и 5-изопропенилтетразолов сигналы  $\text{H}_\text{B}$  и  $\text{H}_\text{C}$  представляют собой наложение двух квадруплетов и сдвигаются в область более сильного поля по сравнению с сигналами данных протонов винильных производных. Сигнал метильной группы проявляется в виде наложения двух дублетов.

В свою очередь винильная группа оказывает электронное влияние на тетразольный цикл, что находит отражение в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  винилтетразолов. Так различное расположение винильной группы в 1- и 2-винилтетразолах обуславливает различие в экранировании углеродного атома в 5-ом положении, цикла: в 1,5-дизамещенных тетразолах этот углеродный атом на 12 м.д более экранирован, чем в 2,5-изомерах. Подобный эффект был использован авторами [ 38 ] для идентификации изомерных винильных производных тетразолов.

Влияние винильной группы проявляется и в положении в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  сигнала кислого протона молекулы 5-винилтетразола. Подобно зависимости потенциала полуволны восстановления протона 5-замещенных тетразола от их константы кислотности наблюдается корреляция между значениями ХС кислого протона в цикле и  $\text{pK}_\text{a}$  ( рис. 3 ). Наиболее слабопольный сигнал протона гетероцикла соответствует 5-винилтетразолу, что подтверждает его более сильные кислотные свойства среди изученных 5-замещенных тетразола.

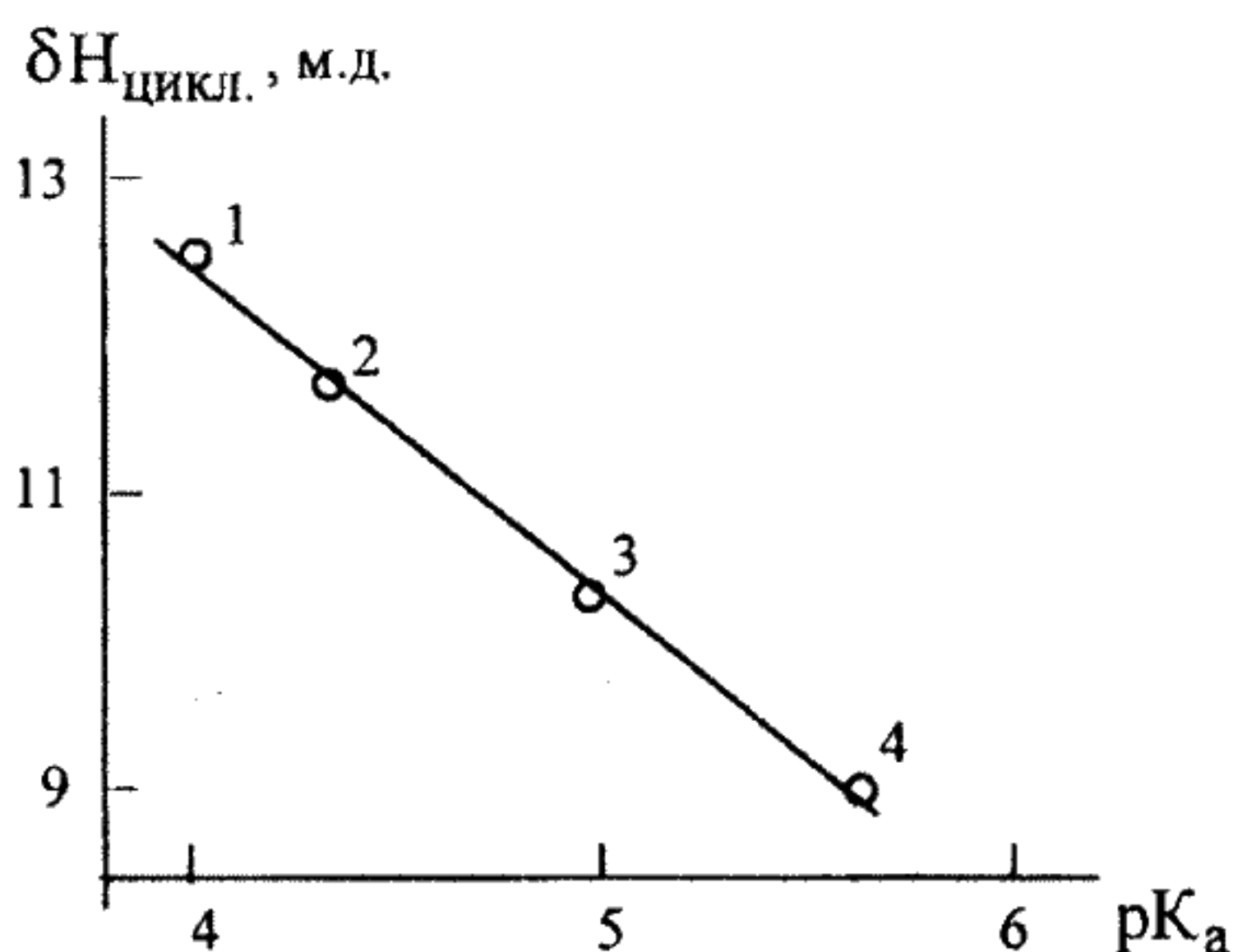
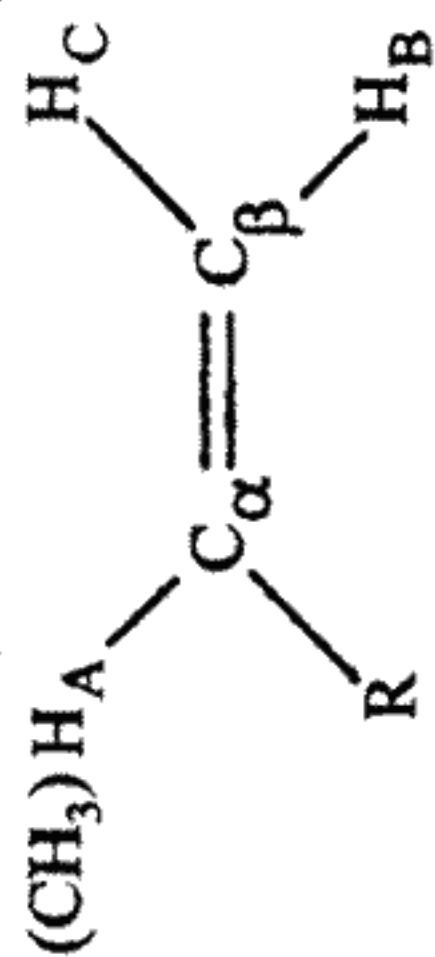


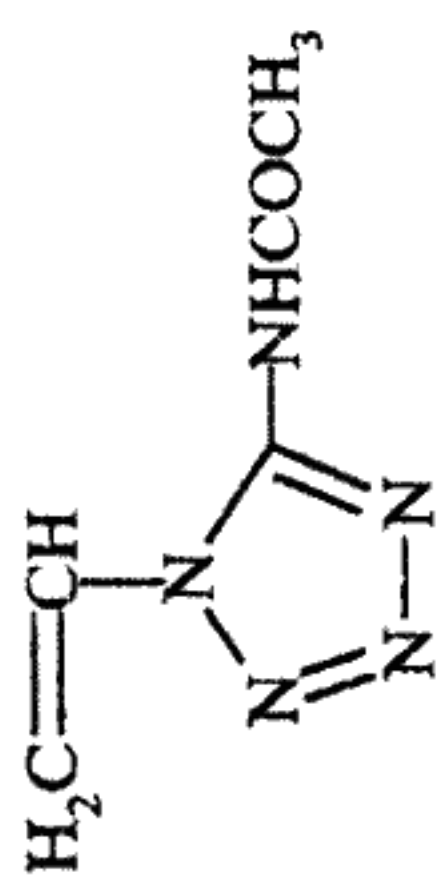
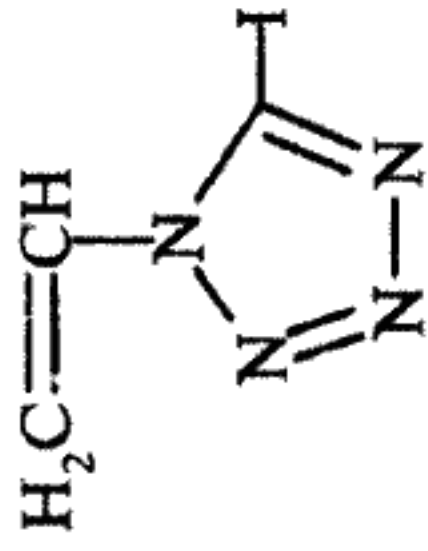
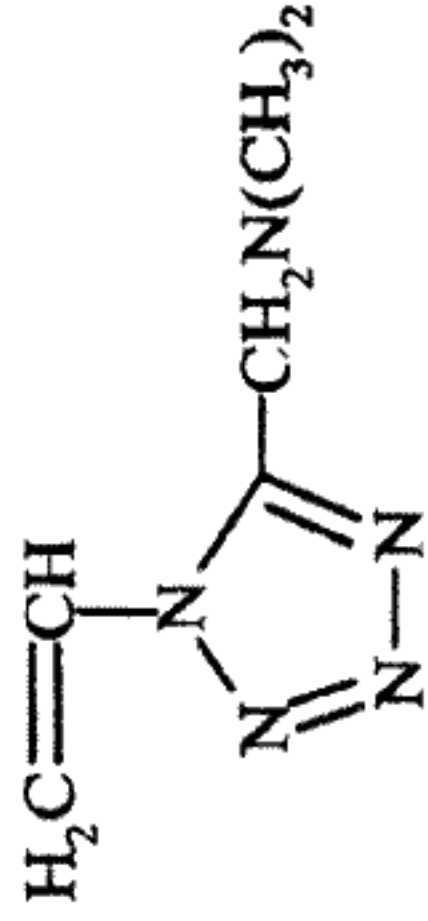
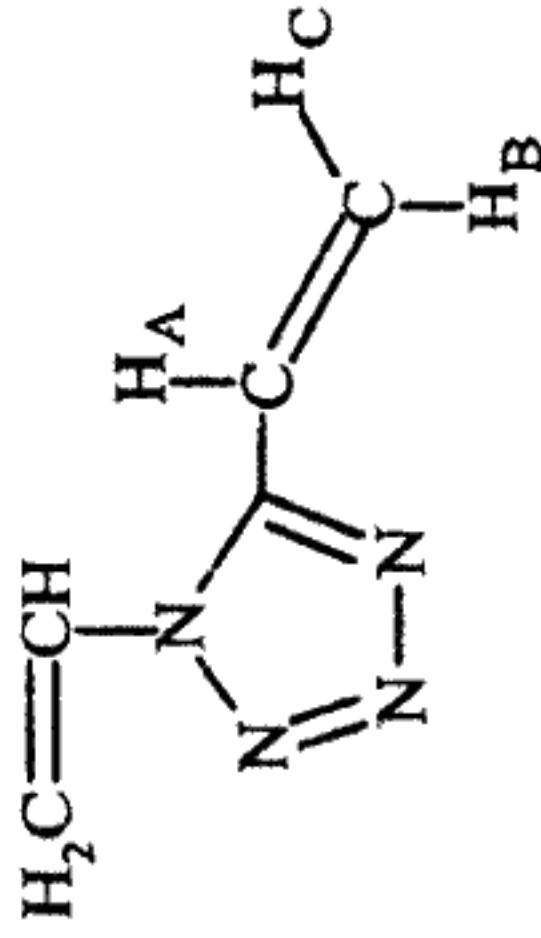
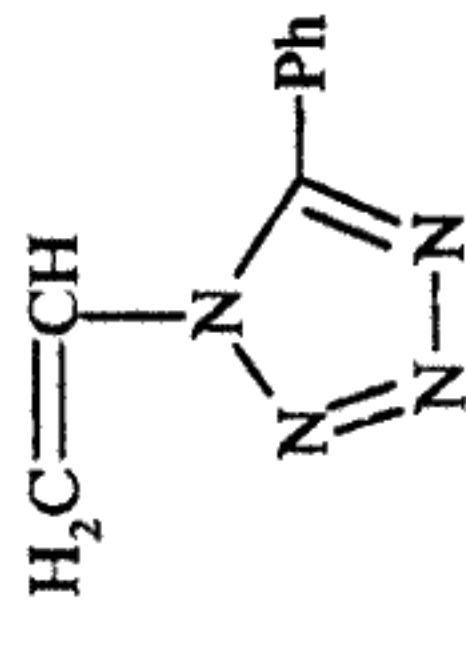
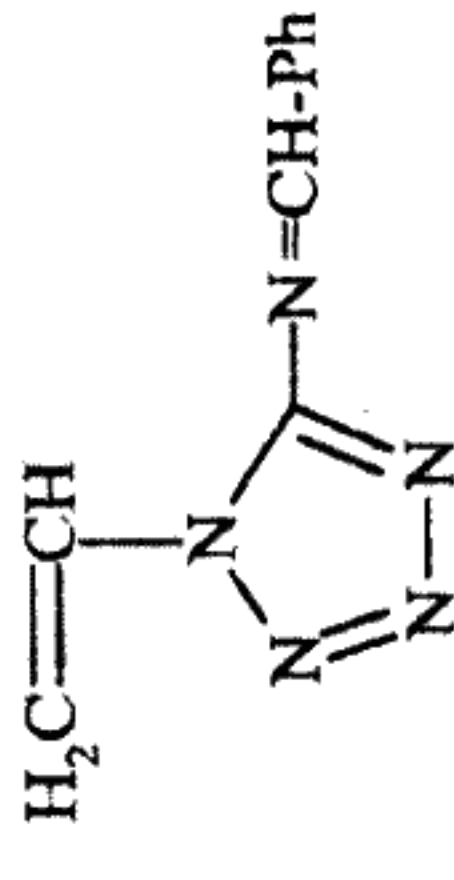
Рис. 3. Зависимость величины ХС кислого протона тетразольного цикла в дейтероацетоне от константы кислотности  $\text{pK}_\text{a}$  в воде 5-замещенных тетразола: 5-винилтетразол ( 1 ); 5-фенилтетразол ( 2 ); тетразол ( 3 ); 5-метилтетразол ( 4 ) [ 40 ].

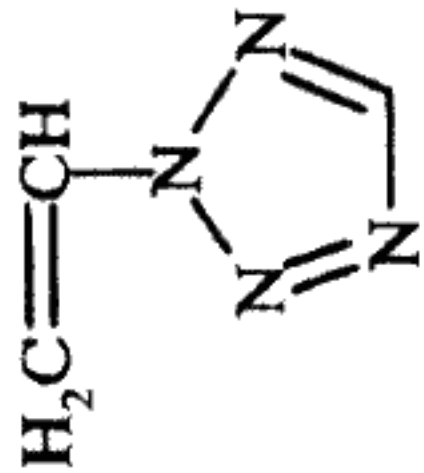
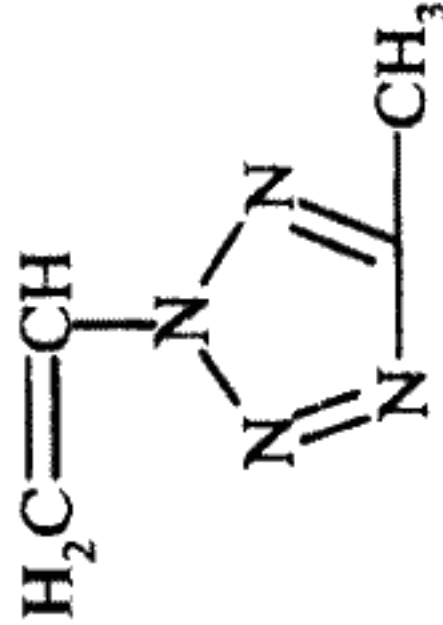
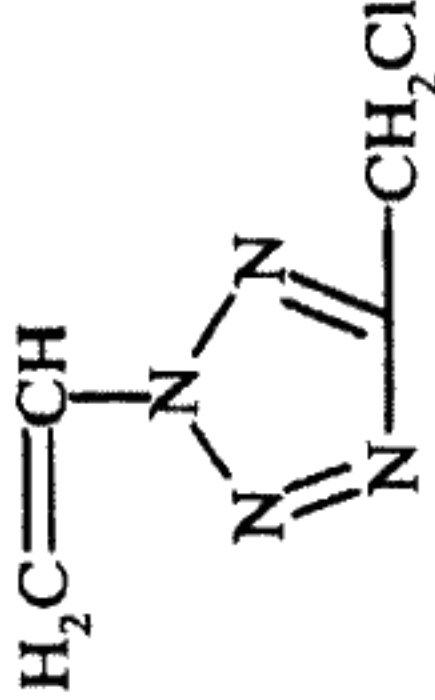
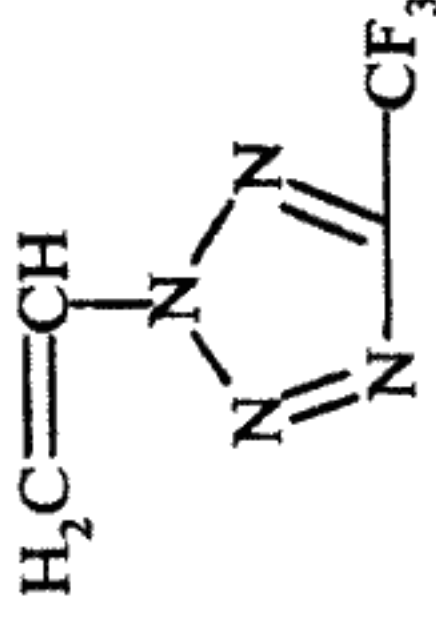
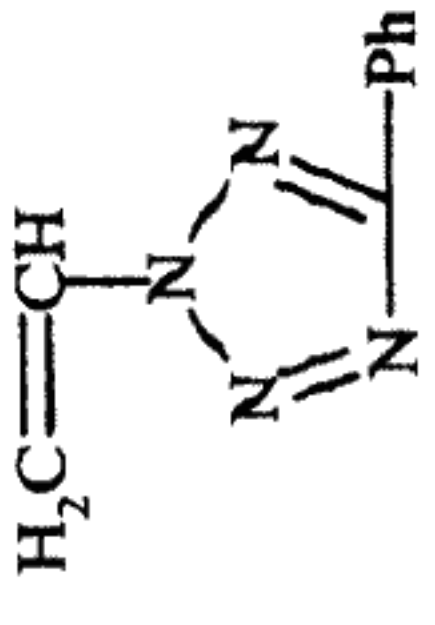
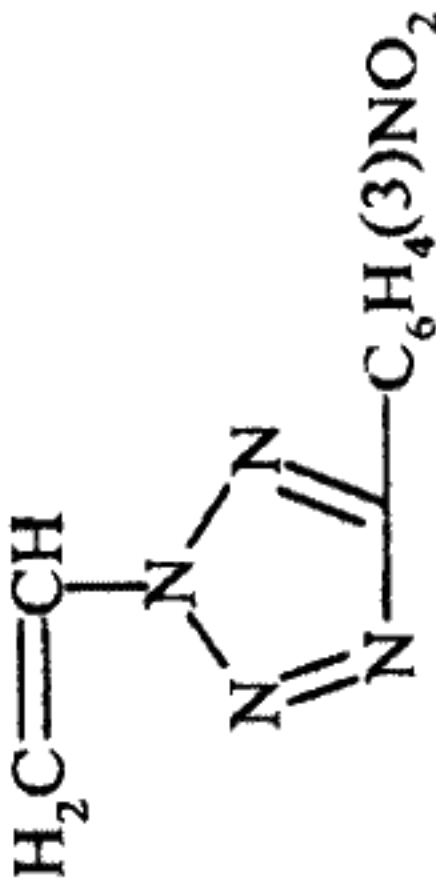
Таблица 7. Химические сдвиги  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д.) винилтетразолов



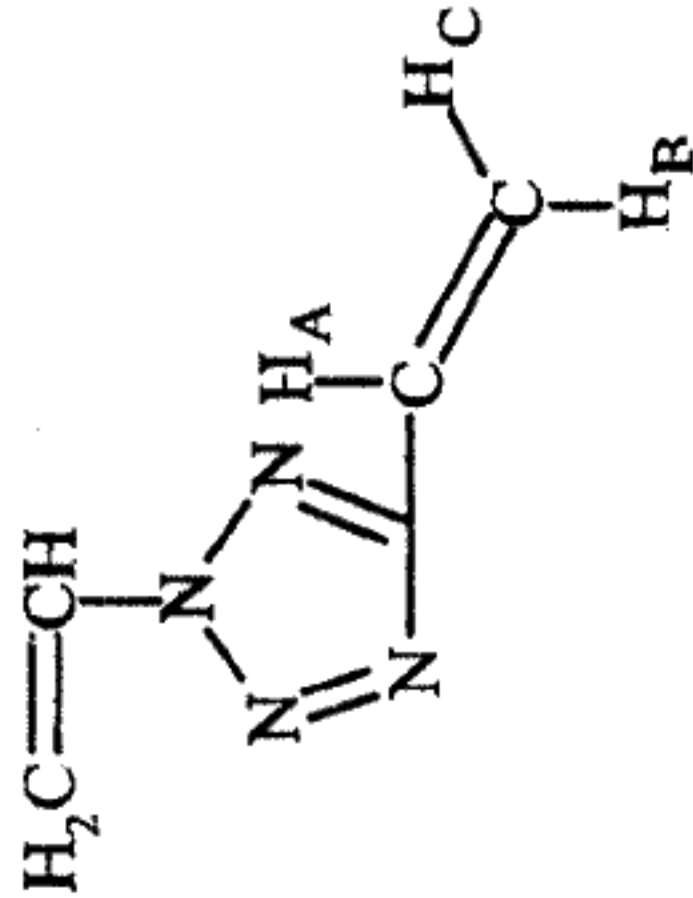
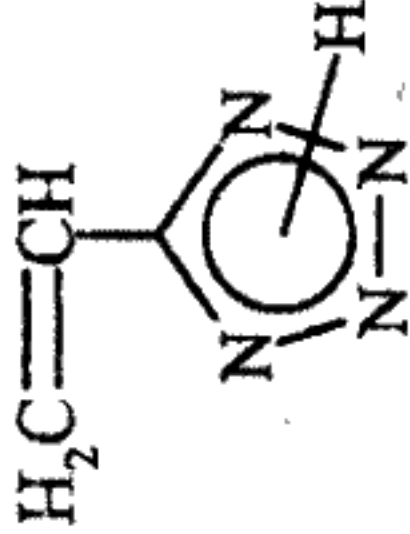
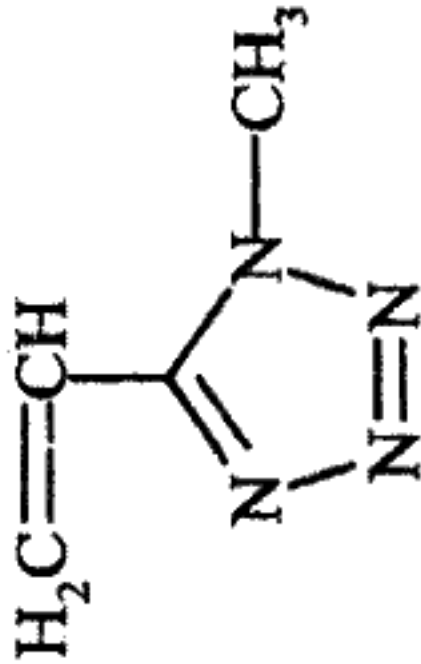
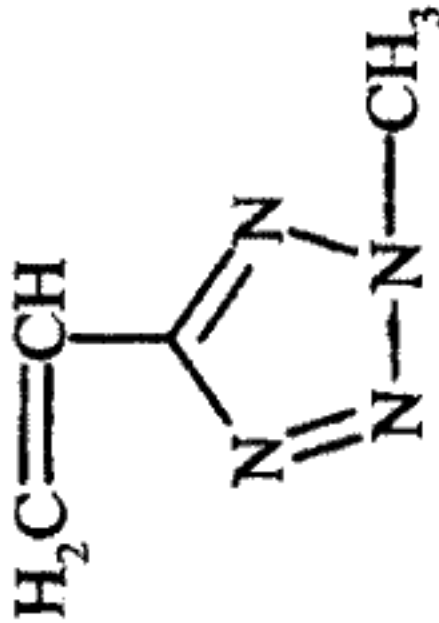
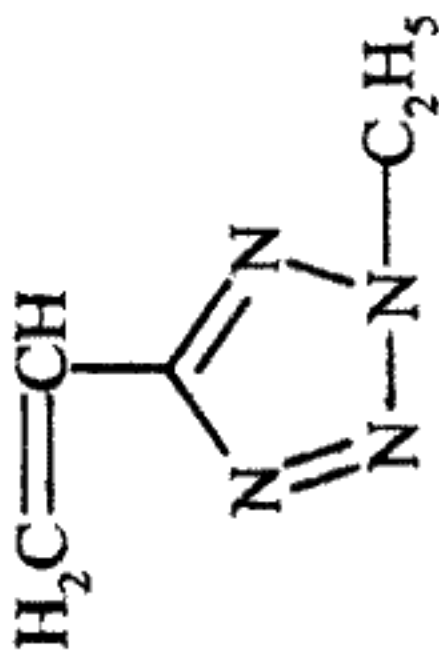
Соединение	H <sub>A</sub>	H <sub>B</sub>	H <sub>C</sub>	H <sub>R</sub>	C <sub>α</sub>	C <sub>β</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>замест.</sub>	Ссылка
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	7,39	6,05	5,50	8,89	127,20	109,66	141,98		[ 37, 38, 40, 93 ]
	7,19	5,98	5,35	2,64	126,06	109,14	150,83	8,96	[ 38, 40, 93 ]
	7,20	6,00	5,31	4,45	126,02	106,04	153,00		[ 38, 40, 93 ]
	7,21	6,31	5,68			114,41			[ 72 ]

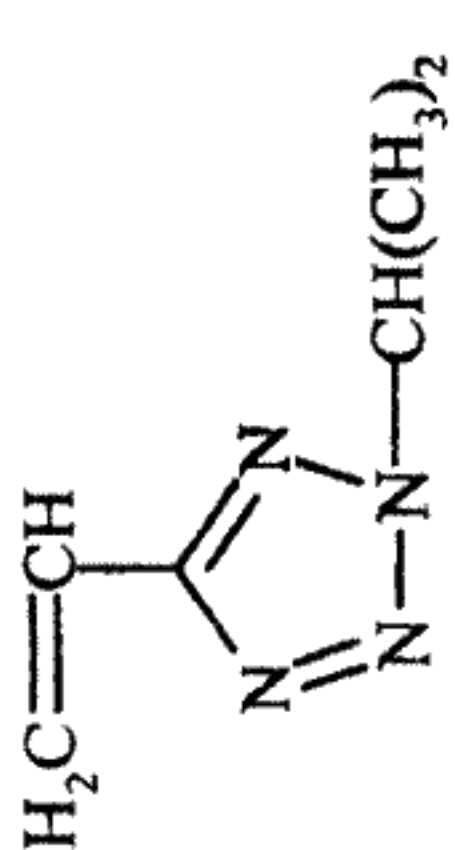
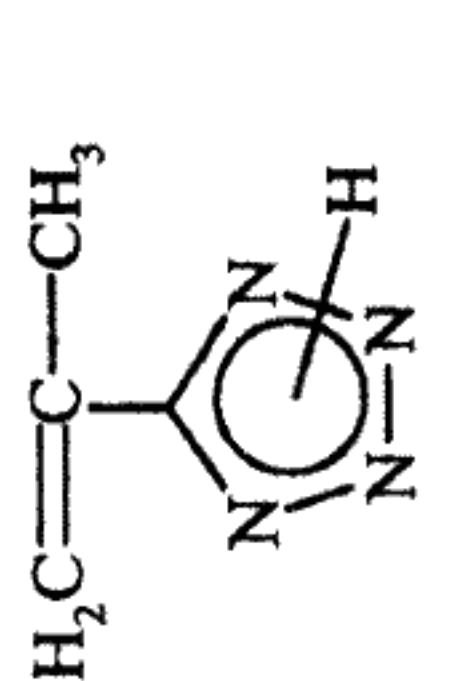


1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	7,15	5,96	5,33	10,20 (NH) 2,26 (CH3)	126,44	108,44	147,92		[ 40 ]
	7,23	6,14	5,53						[ 50 ]
	7,41	6,14	5,34	3,79 (NCH2) 2,26 (CH3)					[ 50 ]
	7,34	6,09	5,48	6,87 (A) 6,53 (B) 5,95 (C)	126,36	110,97	151,09		[ 38 ]
	7,14	6,22	5,50	7,52 - 7,87					[ 23 ]
	7,53	6,09	5,44						[ ]*

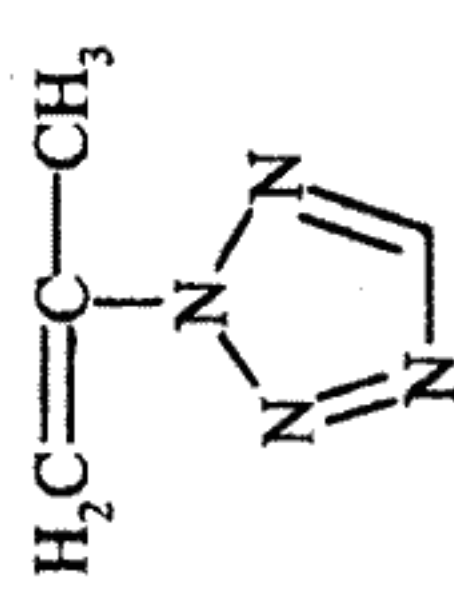
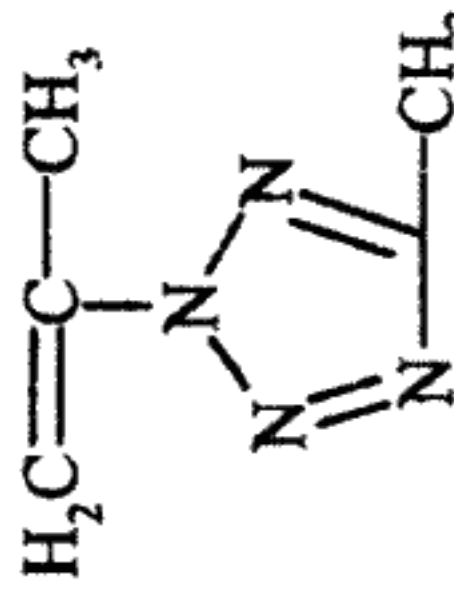
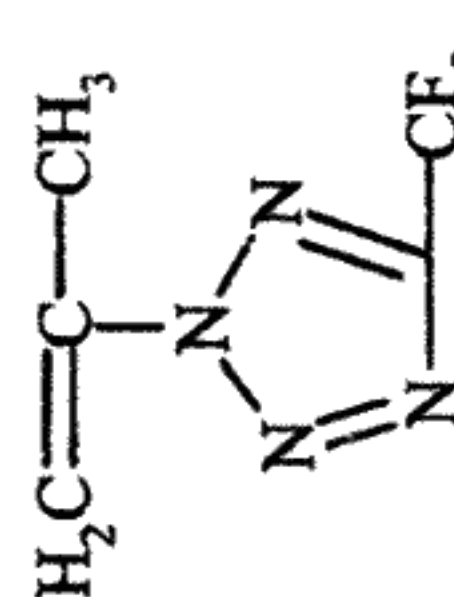
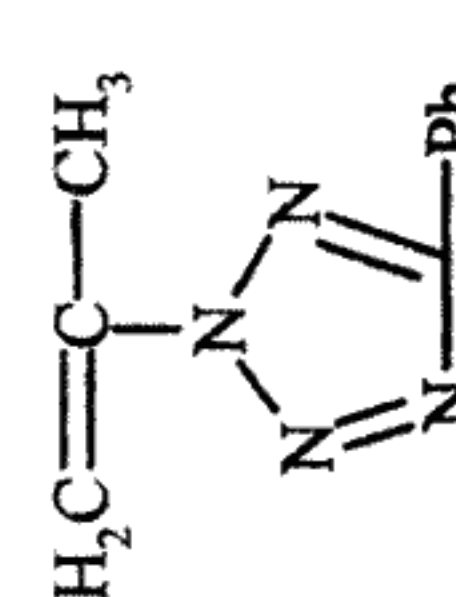
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ 	7,58	6,25	5,45	8,59	129,06	109,15	153,41		[ 38 ]
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ 	7,41	6,22	5,35	2,56	129,77	107,33	162,52		[ 38 ]
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ 	7,55	6,21	5,44	4,73	129,59	109,04	162,65		[ 38 ]
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ 	7,59	6,37	5,61			111,75			[ 72 ]
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ 	7,63	6,23	5,43	8,14 7,41	130,98	109,08	165,46		[ 38 ]
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ 	7,60	6,23	5,45	8,31 7,71 8,57 9,04	131,07	110,08	163,85		[ 38 ]



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	7,57	6,20	5,40	6,80 (A) 6,40 (B) 5,71 (C)	130,00	108,61	163,62		[ 38 ]
	6,91	6,35	5,83	12,72	119,99	124,70	153,81		[ 26, 40, 94 ]
	6,89	6,40	5,93	4,15	118,87	126,85	153,36	34,39	[ 58, 93, 94 ]
	6,78	6,35	5,65	4,31	122,49	121,48	163,44	38,85	[ 20, 40, 93, 94 ]
	6,83	6,40	5,68	1,67 4,66	123,37	121,50	163,65	14,46 158,50	[ 20 ]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
 <chem>C=CC1=CN=CN=C1N(C)CC(C)C</chem>	6,81	6,29	5,64	1,60 5,09	123,10	121,31	163,48	22,10 56,14	[ 20 ]
	6,80	6,28	5,62	1,70	123,20	121,38	163,04	29,15 63,49	[ 20 ]
	6,81	6,29	5,65	0,89 1,34 4,64	124,2	121,9	164,3	14,04 22,60 29,50 53,50	[ ]*
 <chem>C=CC1=CN=CN=C1N(C)CC(C)C</chem>	2,24 (CH <sub>3</sub> )	6,05	5,58		128,68	119,68	155,69		[ 40 ]
	2,18 (CH <sub>3</sub> )	6,06	5,38	1,59 4,68					[ ]*
	2,40 (CH <sub>3</sub> )	5,74	5,23	8,74	141,73	106,94	153,30		[ 40 ]

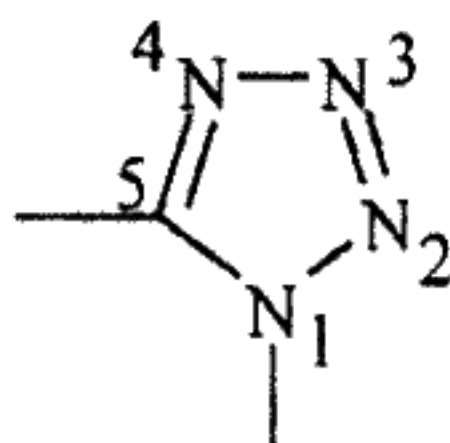


1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
 <chem>C=C1N2C=CN=C2N1</chem>	2,49 (CH <sub>3</sub> )	6,04	5,15	8,50	139,50	106,40	152,90	17,8 (CH <sub>3</sub> )	[ 50 ]
 <chem>C=C1N2C=CN=C2N1</chem>	2,45 (CH <sub>3</sub> ) 2,55 (R)	5,92	5,06		139,10	105,30	162,70	17,4 (CH <sub>3</sub> ) 9,8 (R)	[ 50 ]
 <chem>C=C1N2C=CN=C2N1</chem>	2,50 (CH <sub>3</sub> )	6,12	5,29						[ 50 ]
 <chem>C=C1N2C=CN=C2N1</chem>	2,50 (CH <sub>3</sub> )	6,01	5,25	7,46 - 7,60 8,05 - 8,22	139,30	106,20	164,8	18,5 (CH <sub>3</sub> ) 127 - 131 (R)	[ 50 ]

\* Неопубликованные данные из лаборатории авторов.

Менее описанными являются ЯМР спектры  $^{15}\text{N}$  винильных производных тетразолов. В работе [ 93 ] обнаружена линейная корреляция между ХС и электронной плотностью на атомах азота, что позволило провести строгую интерпретацию сигналов в спектрах винилтетразолов ( табл. 8 ).

Т а б л и ц а 8. Химические сдвиги  $^{15}\text{N}$  (  $\delta$ , м.д. ) винилтетразолов\* [ 93 ]



Соединение	$\delta$ $^{15}\text{N}$ ( м.д. )				Растворитель
	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>3</sub>	N <sub>4</sub>	
1-Винилтетразол	- 135,3	- 19,1	10,1	- 52,4	-
1-Метил-5-винилтетразол	- 157,6	- 10,3	8,4	- 56,6	ДМСО
2-Метил-5-винилтетразол	- 79,8	- 103,7	0,0	- 52,0	ДМСО

\* В качестве стандарта использован нитрометан

В соответствии с квантовохимическими расчетами ядра пирролоподобных атомов азота винилтетразолов резонируют в более сильном поле, чем пиридиноподобные.

### 1.3.6. Кислотно-основные свойства винилтетразолов

Обсуждая физико-химические свойства азотсодержащих гетероциклических соединений нельзя не затронуть их кислотно-основные характеристики, которые во многом определяют химическую, физиологическую активности данных соединений. К сожалению исследования в этой области практически не затронули вирилазолы. В табл. 9 приведены значения констант основности (  $\text{pK}_{\text{BH}^+}$  ) и кислотности (  $\text{pK}_a$  ) азолов и их винильных производных.

Кислотные свойства азольных циклов усиливаются с накоплением в них атомов азота: наиболее сильной кислотой является тетразол. Введение в 5-ое положение тетразольного цикла винильной группы, как было уже отмечено из данных полярографии и ЯМР спектроскопии , усиливает кислотные свойства гетероцикла. Основность азолов, наоборот, снижается с увеличением числа атомов азота в цикле: среди азолов тетразол является самым слабым основанием.



Т а б л и ц а 9.      Значения  $pK_{BH^+}$  и  $pK_a$  азолов и винилазолов [ 95-97 ]

Соединение	$pK_{BH^+}$	$pK_a$
Имидазол	7,05	14,17
1-Винилимидазол	7,32	
1,2,4-Триазол	2,45	10,04
1-Винил-1,2,4-триазол	2,97	
Тетразол	-2,68	4,89
1-Винилтетразол	-3,43	
1-Винил-5-метилтетразол	-2,56	
5-Винилтетразол	-2,91 [ 40 ]	4,10 [ 40 ]
2-Метил-5-винилтетразол	-2,77	

Анализ данных по основности винилазолов позволяет сделать следующие выводы:

1. Введение винильной группы в имидазольный и триазольный циклы повышает, а в тетразольный цикл снижает его основность, что указывает на изменение характера передачи электронных эффектов при переходе от винилимидазола и –триазола к винильным производным тетразола.
2. Как и в случае алкилзамещенных соответствующие N-винилтетразолы более слабые основания, чем C-винилзамещенные тетразола. В целом винильные производные азолов более слабые основания по сравнению с соответствующими алкильными производными, что подтверждает данные полярографии и ЯМР спектроскопии о менее выраженном электронодонорном эффекте винильной группы в сравнении с алкильными заместителями.
3. Введение метильного заместителя в гетероцикл 1- и 5-винилтетразолов приводит к усилению основных свойств гетероцикла, причем, в первом случае это проявляется более резко.

Многочисленные исследования протонизации различных производных тетразола свидетельствуют, что центром основности гетероцикла является атом азота в положении 4 [ 96 ].

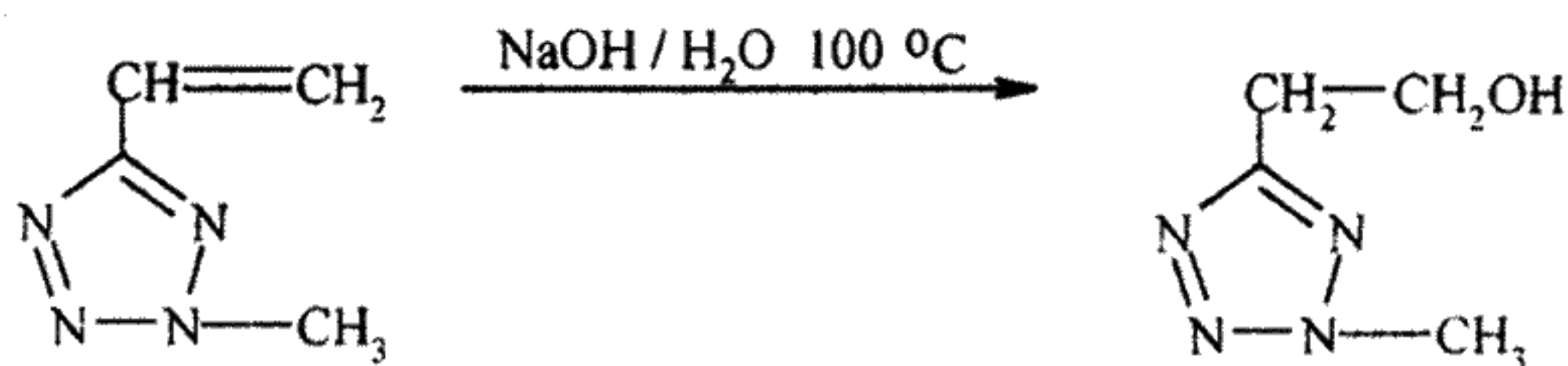
## РЕАКЦИИ ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ

Химия винилтетразолов изучена и представлена в литературе весьма скудно. Возможно это связано с целенаправленным синтезом винильных производных тетразолов с целью использования их в качестве мономеров для создания высокоэнергетических полимерных продуктов. Поэтому винильная группа, как неотъемлемый фрагмент при синтезе полимеров, редко рассматривалась исследователями с точки зрения синтона для дальнейших химических превращений. А модификация гетероцикла, как правило, ограничивалась реакциями не приводящими к существенной потере энергетики тетразольного цикла. Тем не менее, имеющийся в литературе материал позволяет сделать некоторые выводы о влиянии строения винилтетразола на его химические свойства, дать оценку реакционной способности винилтетразолов в целом ряду винильных производных пятичленных азотистых гетероциклов.

### 2.1. РЕАКЦИИ ПО ВИНИЛЬНОЙ ГРУППЕ

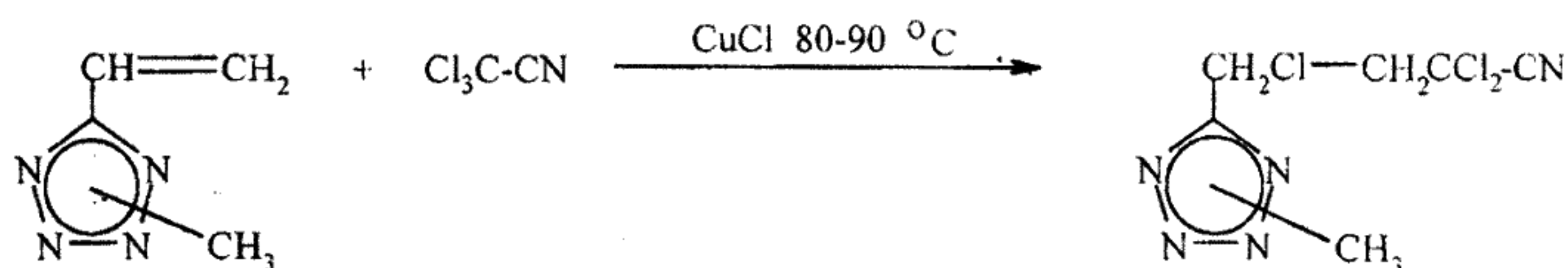
Сопряжение тетразольного кольца с винильной группой, как отмечалась выше, приводит к заметной ее поляризации. Учитывая электроноакцепторную природу гетероцикла, можно было бы ожидать высокую, в сравнении с алкенами, реакционную способность винильной группы к нуклеофильным реагентам и пониженную при электрофильной атаке. Однако, как показал эксперимент, реакционность винильной группы, во многом, определяется ее местоположением в цикле. Если 5-винилтетразолы довольно легко вступают в реакции с разрывом двойной  $C=C$  связи под действием как нуклеофильных, так и электрофильных реагентов, то в 1-винилтетразолах винильная группа инертна по отношению к обоим типам реагентов.

Примером нуклеофильного присоединения по двойной связи является реакция гидроксирования винильной группы 1(2)-метил-5-винилтетразола с образованием 1(2)-метил-5-( $\beta$ -оксиэтил)тетразол [ 16 ]:

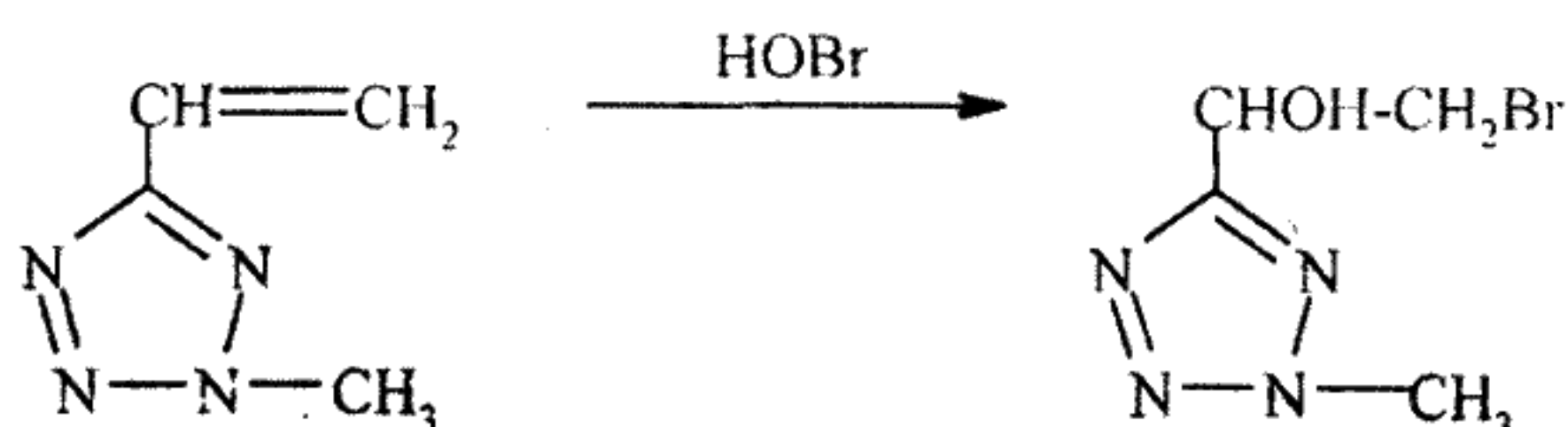




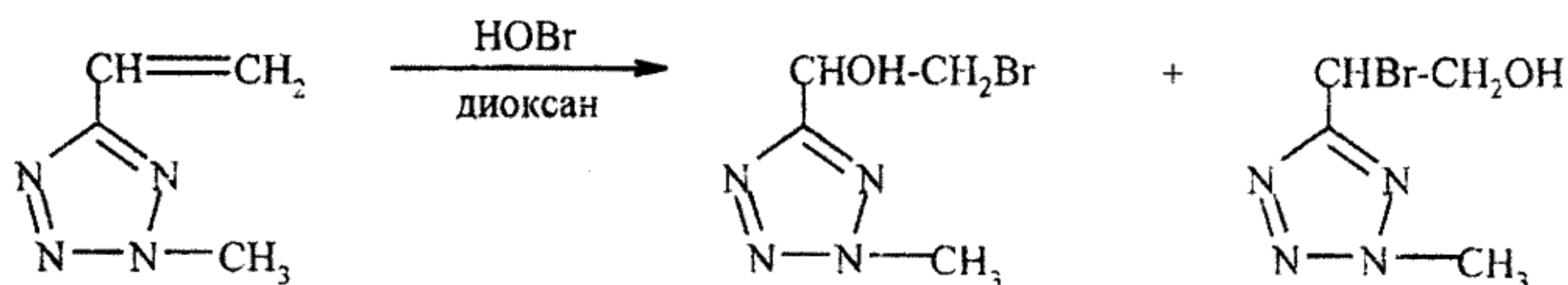
1(2)-Метил-5-винилтетразол удивительно гладко присоединяет по двойной C=C связи трихлорацетонитрил в присутствии медьсодержащих катализаторов при 80-90 °C [ 98 ].



Из реакций присоединения по винильной группе известно о бромгидринировании двойной связи молекулы 2-метил-5-винилтетразола. При медленном введении в систему N-бромсукцинимид в присутствии хлорной кислоты реакция присоединения бромноватистой кислоты происходит региоспецифично и 2-метил-5-(2-бром-1-гидроксиэтил)тетразол образуется с количественным выходом, [ 99 ].



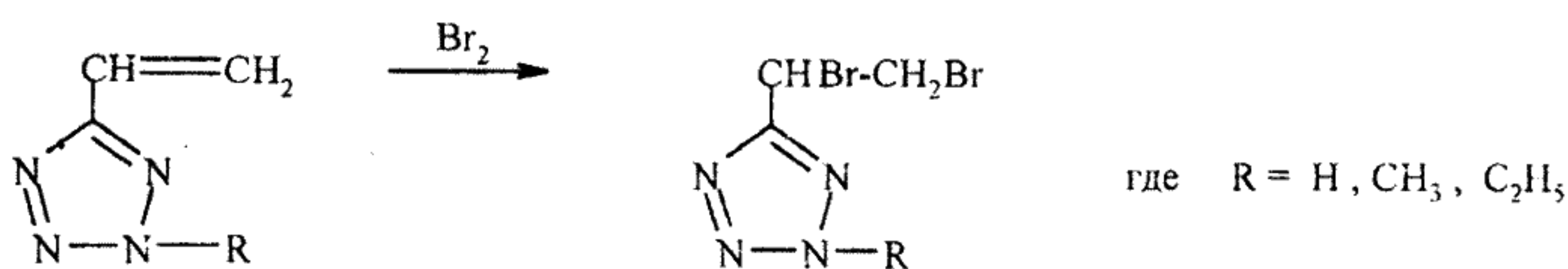
При бромгидринировании в водно-диоксановой среде получается смесь изомерных бромгидринов в равном соотношении [ 99 ]:



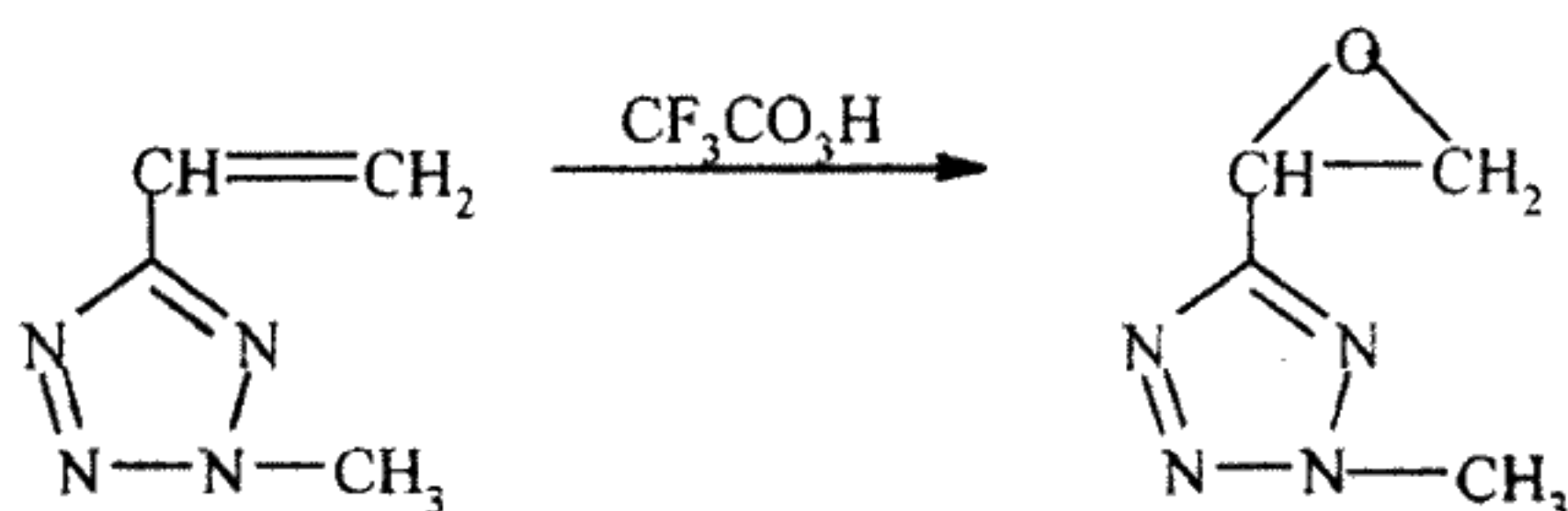
Вероятно это связано со стабилизацией электронодонорным 1,4-диоксаном бромониевого иона.

Бромгидринирование 1-метил-5-винилтетразола в аналогичных условиях приводит к продуктам полимеризации, что по мнению авторов объясняется более высокой склонностью этого изомера к радикальной полимеризации по сравнению с 2-метил-5-винилтетразолом.

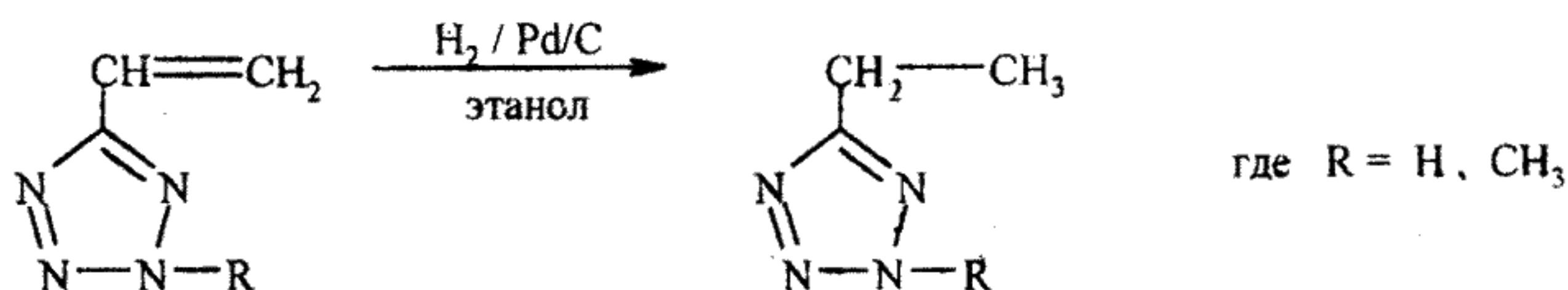
Без осложнений протекает электрофильное присоединение брома к винильной группе 5-винилтетразола и его алкилированных производных [25]:



В работах [ 100-102 ] приведены результаты исследований по селективному окислению винильной группы с выходом на эпокситетразолы. Было установлено, что 2-метил-5-винилтетразол не окисляется пероксидом водорода, *трет*-бутилгидропероксидом, пероксидом водорода в присутствии вольфрамата натрия в качестве катализатора, а также гипохлоритом натрия в щелочной среде в условиях межфазного катализа. Данное производное тетразола также инертно к хлорноватистой кислоте. Окисление двойной С=С связи 2-метил-5-винилтетразол было осуществлено только действием трифторна-дуксусной кислотой. В результате получен 2-метил-5-эпокситетразол:



Довольно в мягких условиях 5-винилтетразолы подвергаются селективному гидрированию по винильной группе [ 40 ]:



При атмосферном давлении, а также в автоклаве при начальном давлении водорода 4 атм. , при температуре 60 °С в присутствии палладиевой черни выход продуктов гидрирования через 3 часа практически количественный. В ПМР спектрах получаемых 5-этил- и 2-метил-5-этилтетразолах отсутствуют сигналы протонов исходных винильных фрагментов, а присутствуют сигналы протонов этильных групп: квартет ( 2,90 м.д. ) ; триплет ( 1,32 м.д. ) и квартет ( 2,82 м.д. ) ; триплет ( 1,28 м.д. ) ; синглет ( 4,30 м.д. ) соответственно. В ИК-спектрах 5-этилпроизводных отсутствует полоса поглощения винильной группы при 1650 см<sup>-1</sup>, но сохраняются полосы, характеризующие тетразольный цикл.

Приведенные немногочисленные примеры химических свойств 5-винилтетразолов, за исключением парциального окисления двойной связи, не отмечают каких-либо особенностей реакционной способности ароматически замещенной винильной группы.

## 2.2. РЕАКЦИИ ПО ТЕТРАЗОЛЬНОМУ ЦИКЛУ

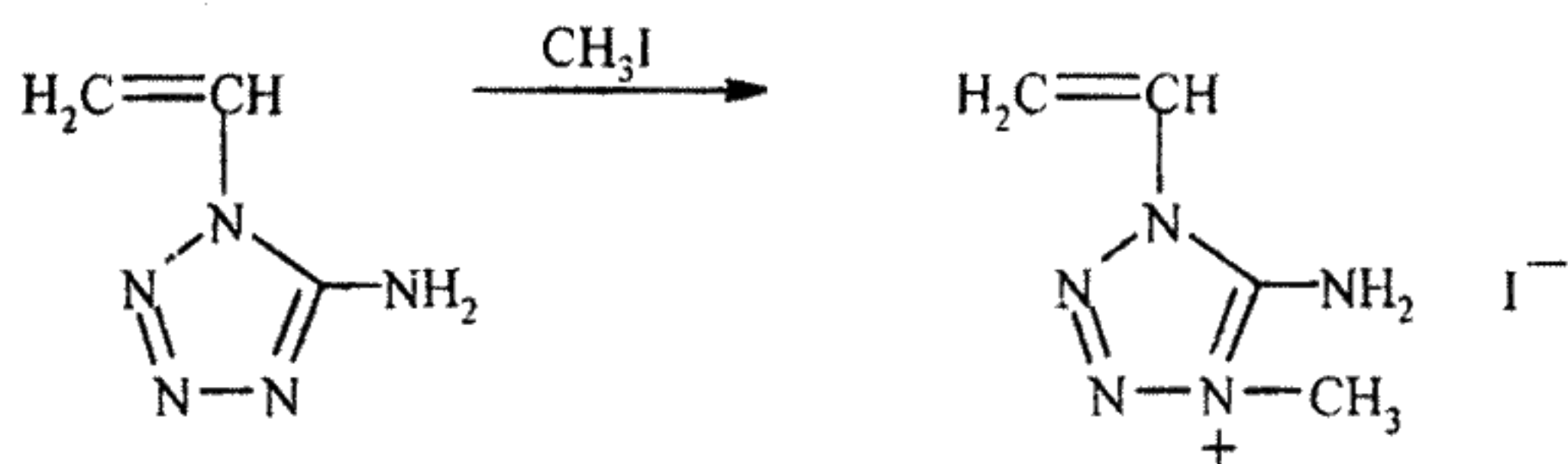
Более широко в литературе отражены химические свойства винилтетразолов в реакциях с участием гетероциклического фрагмента. Тетразольный



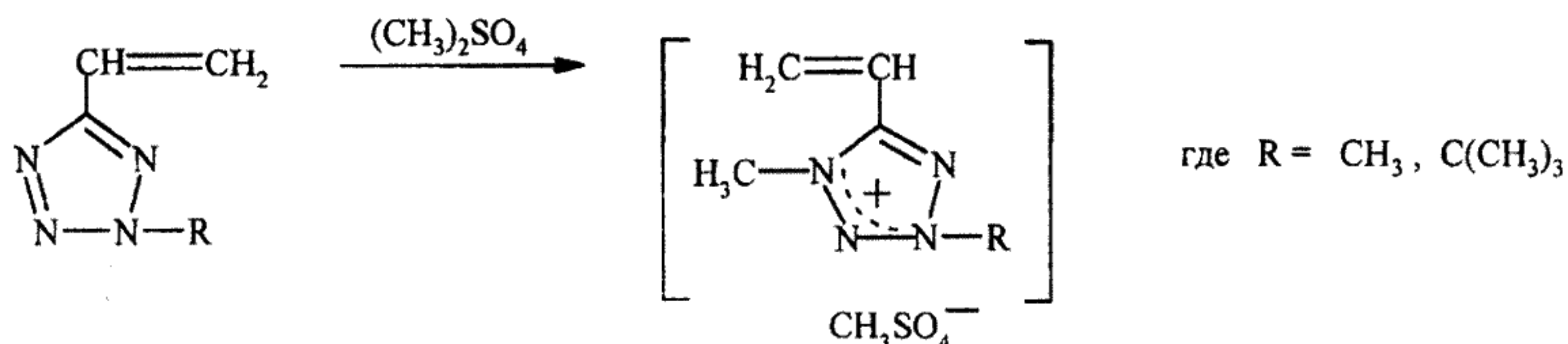
цикл обладает несколькими реакционными центрами, вовлекающимися в химические процессы: пиррольный атом азота ( у незамещенного 5-винилтетразола ), пиридиновые атомы азота, атом углерода, проявляющий С-Н кислотность ( у незамещенных 1- и 2-винилтетразолов ). Подобная реакционность гетероцикла позволяет значительно расширить ассортимент винильных тетразолсодержащих мономеров, пригодных для дальнейшего синтеза полимерных продуктов. Поэтому к реакциям по циклу исследователями уделялось больше внимания, чем по винильной группе.

### 2.1.1. Реакции по атомам азота гетероцикла

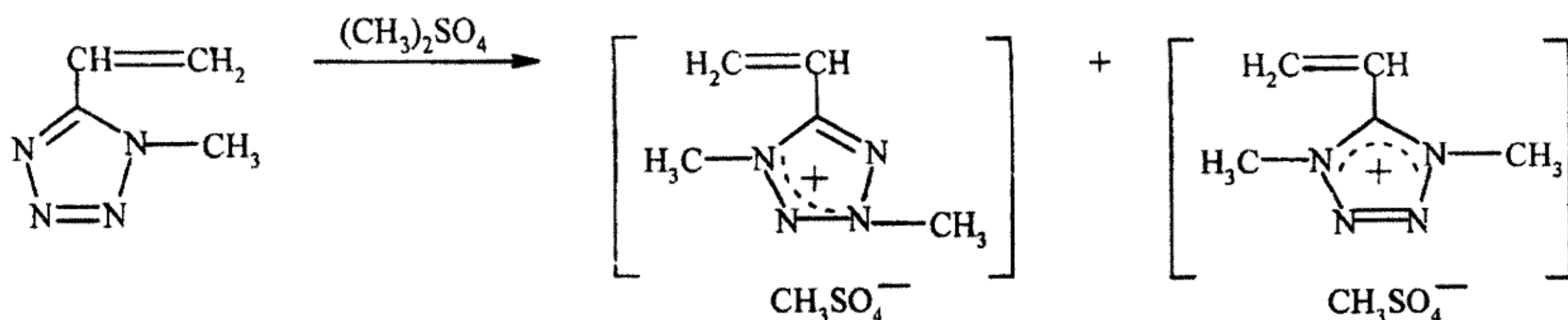
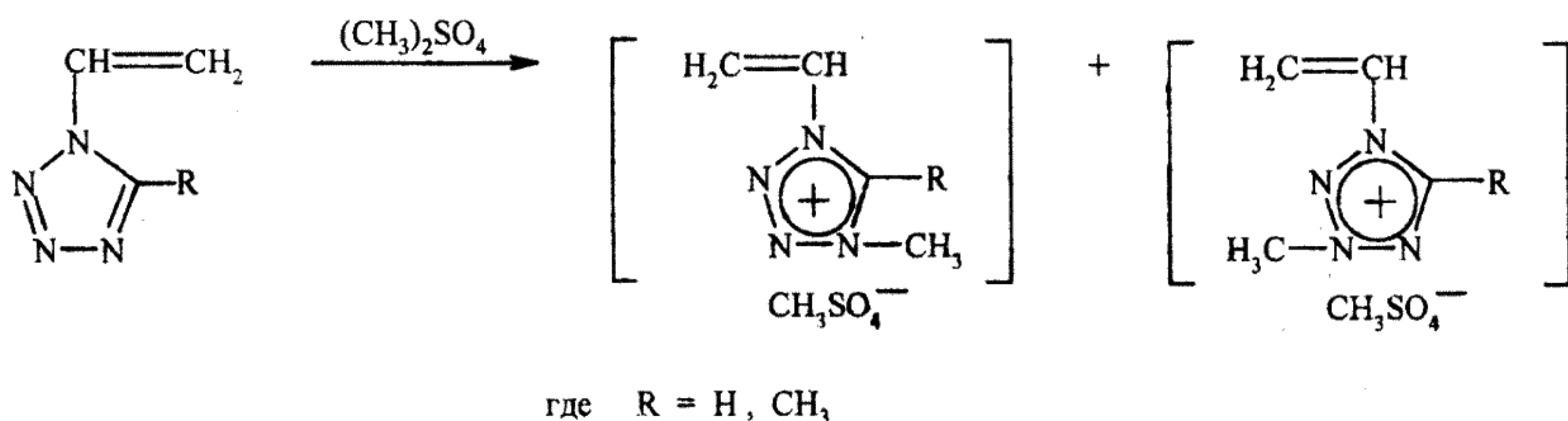
Хорошо известна реакция кватернизации третичных атомов азота в ряду азолов, в том числе их винильных производных, различными алкилгалогенидами и диметилсульфатом ( ДМС ) [ 103-105 ]. Отмечено, что способность вступать в реакцию снижается с увеличением числа атомов азота в гетероцикле: кватернизация производных тетразола протекает в более жестких условиях, чем соединений имидазольными и триазольными фрагментами. Введение электронодонорных заместителей в цикл несколько повышает склонность винилтетразолов к реакции кватернизации. Так, например, введение  $\text{NH}_2$  или  $\text{CH}_3$  групп позволяет получать четвертичные соли 1-винил-5-аминотетразола и 2-метил-5-винилтетразола реакцией с иодистым метилом или ДМС [ 40, 93 ], в то время, как, 1-винилтетразол образует соли только при действии ДМС [ 93 ]. ПМР спектры кватернизованного 1-винил-5-аминотетразола подтверждают сохранение винильной группы ( 6,98 м.д. (  $\text{H}_\text{A}$  ), 6,00 (  $\text{H}_\text{B}$  ) и 5,57 (  $\text{H}_\text{C}$  ) ) и отмечают появление сигнала протонов метильной группы при четвертичном атоме азота ( 3,90 м.д.). В ИК спектрах полосы поглощения аминогруппы смещены в более низкочастотную область 3150→3070 и 3330→3220  $\text{см}^{-1}$ , что предполагает сопряжение аминогруппы с положительно заряженным атомом азота. Существенный гипсохромный сдвиг претерпевает полоса УФ-поглощения 1-винил-5-аминотетразола при его кватернизации: 41300 (6000) → 44000  $\text{см}^{-1}$  (15600). Наиболее вероятным местом атаки электрофила является атом азота в положении 4 тетразольного цикла, несущий, по данным квантовохимических расчетов, наибольший отрицательный заряд.



В работе [ 93 ] приводятся данные о получении широкого ряда четвертичных солей 5-винил- и 1-винилтетразолов обработкой их ДМС в массе и растворителях при температурах 20-80 °С. Отмечено, что 2-R-5-винилтетразолы вступают в реакцию кватернизации гораздо легче, чем 1-винил- и 1-R-5-винилтетразолы. Применение спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  выявило еще одну особенность 2-R-5-винилтетразолов: в результате реакции они образуют индивидуальные соли 1,3-диалкил-5-винилтетразолия:



В случае 1-винил- и 1-R-5-винилтетразолов получается смесь изомерных солей с местом алкилирования цикла 3 или 4.



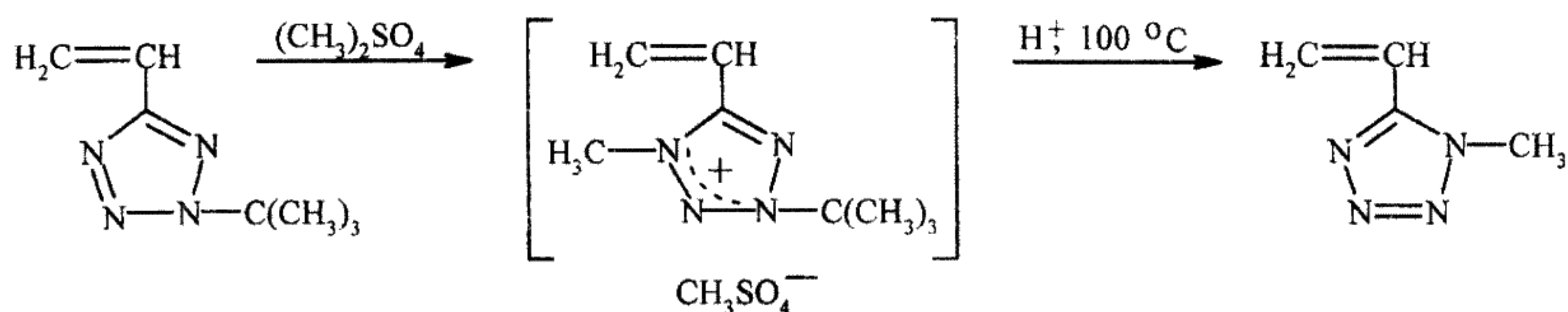
Соотношение изомеров в солевом продукте существенно зависит от строения исходного винилтетразола.

Из анализа ЯМР спектров авторы [ 93 ] делают вывод о значительном перераспределении электронной плотности на атомах углерода винильной группы в тетразолиевых солях. Значительное смещение сигнала  $\text{C}_\beta$  в слабое поле, характерное для солей, полученных кватернизацией N-винилтетразолов, сопровождается деполяризацией связи  $\text{C}=\text{C}$  винильной группы. Авторы объясняют данное явление уменьшением сопряжения между винильным и гетероциклическим фрагментами в молекуле соли. В противоположность этому при кватернизации C-винилтетразолов наблюдается значитель-



ное возрастание поляризации связи C=C, сопровождающееся сдвигом сигнала  $C_\beta$  в слабое поле, а сигнала  $C_\alpha$ , наоборот, в сильное. Соответственно, авторы находят этому объяснение в увеличении степени сопряжения непределных фрагментов в молекуле четвертичной соли.

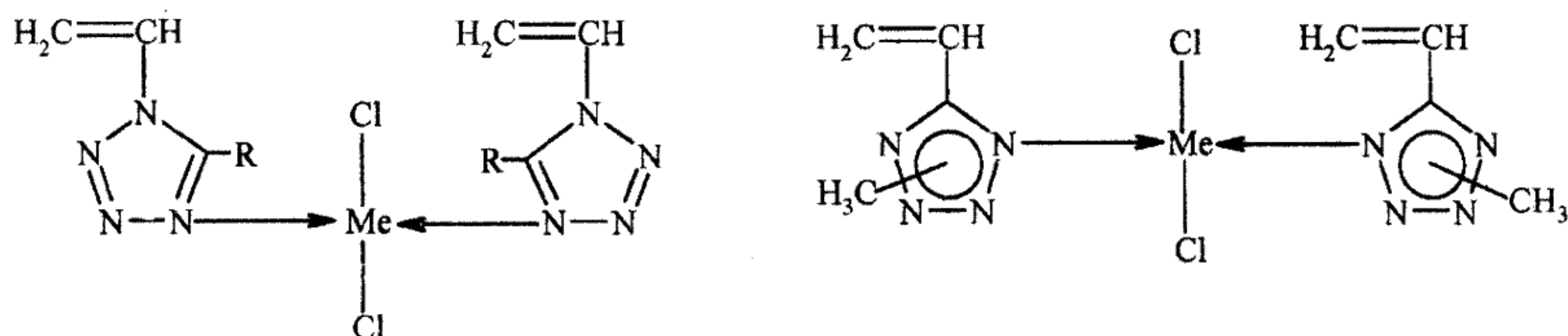
Интересная особенность была обнаружена у четвертичных солей 2-*трет*-бутильных производных тетразола. Так 2-*трет*-бутил-5-винилтетразол довольно легко переалкилируется с потерей при нагревании третичного бутильного заместителя. Реакция протекает региоселективно с промежуточным образованием 1,3,5-замещенных солей тетразолия, давая 1,5-замещенные тетразолы с выходом 78-96% [ 22 ].



Для солей, получаемых реакцией винилтетразолов с ДМС отмечена склонность к самопроизвольной полимеризации при стоянии [ 93 ]. В противоположность этому, соли, полученные кватернизацией винилтетразолов с иодистым метилом, не удалось заполимеризовать, даже, в условиях радикального инициирования.

Еще одно свойство, которое для винилтетразолов выражено не в меньшей степени, чем для винилазолов с двумя и тремя атомами азота в цикле – это реакция комплексообразования с ионами металлов. Реакция комплексообразования в большинстве случаев протекает непосредственно при механическом смешении растворов винилтетразолов и солей металлов, не требуя продолжительного нагревания. Структура и свойства комплексов зависят от природы как лиганда, так и иона металла.

Взаимодействие 1-винилтетразолов, 1-метил- и 2-метил-5-винилтетразолов с хлоридами Cu (2+), Ni (2+), Co (2+), Pd (2+), независимо от исходного соотношения приводит к образованию комплексов донорно-акцепторного типа состава  $MeL_2Cl_2$ :

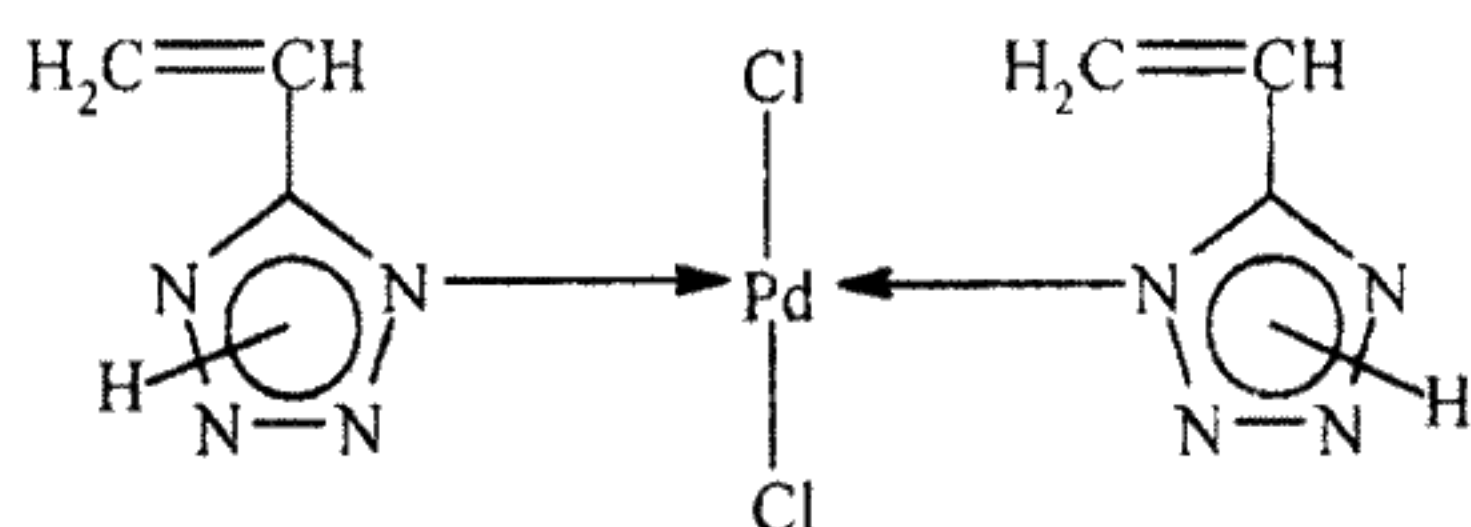


где Me = Cu (2+) [ 37, 43, 106, 107 ] ( Cu(SCN)<sub>2</sub> [ 37 ] ), Ni (2+) [ 106-109 ],  
Co (2+) [ 107- 109 ], Pd (2+) [ 106, 109-112 ];  
R = H [ 37, 43, 106, 107 ], NH<sub>2</sub> [ 106 ].



С хлоридом хрома получен комплекс состава  $\text{CrL}_3\text{Cl}_3$  [ 108 ]. Синтезированы и охарактеризованы комплексные соединения 1-метил- и 2-метил-5-винилтетразолов с такими ионами, как  $\text{Rh} (3+)$ ,  $\text{Ti} (4+)$ ,  $\text{V} (4+)$  [ 109 ]. Методами рентгеноструктурного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии установлено, что во всех случаях координация иона металла происходит по атому азота в положении 4 гетероцикла [ 106, 110, 111 ]. В ИК-спектрах различных комплексов наблюдали полосы низкочастотного поглощения в области  $290\text{--}330\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям связей  $\text{N} - \text{Me}$ . Координация иона металла по циклу сопровождается существенным сдвигом полос поглощения деформационных колебаний цикла в более высокочастотную область. Для металлокомплексов 1-винил-5-аминотетразола не исключена возможность участия в координации с ионом металла аминогруппы, о чем свидетельствует смещение в ИК-спектрах соответствующих комплексов характеристических полос аминогруппы:  $3150 \rightarrow 3180$  и  $3330 \rightarrow 3350\text{ см}^{-1}$ . Винильная группа не участвует в комплексообразовании: положение сигналов ее атомов углерода в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  и полосы поглощения в ИК-спектрах при комплексообразовании не изменяется [ 106, 108, 110, 111 ]. Исключение составил комплекс 1-метил-5-винилтетразола с  $\text{PdCl}_2$ , для которого отмечали понижение частот колебаний связи  $\text{C}=\text{C}$  винильной группы с  $1642$  до  $1625\text{ см}^{-1}$  [ 109 ].

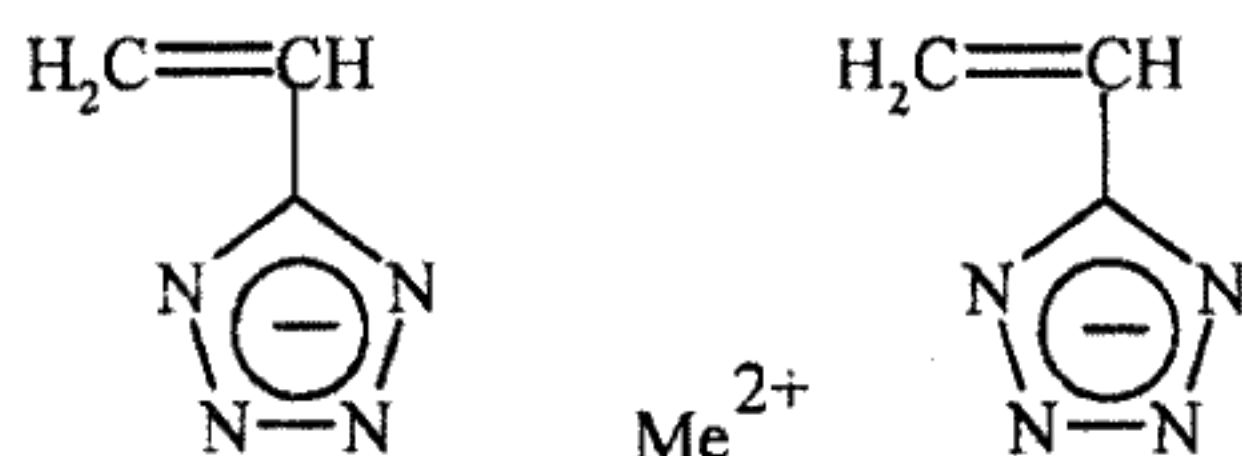
Подобно реакциям комплексообразования вышеуказанных соединений ведет себя при взаимодействии с солями палладия и 5-винилтетразол. С  $\text{PdCl}_2$  он образует комплекс состава  $\text{PdL}_2\text{Cl}_2$  [ 106, 112 ]. Образование комплекса происходит за счет донорно-акцепторного взаимодействия через связь  $\text{N} - \text{Pd}$ :



В ИК-спектрах металлокомплекса в низкочастотной области присутствует полоса поглощения при  $365\text{ см}^{-1}$ , характерная для связи  $\text{Pd} - \text{Cl}$ , когда металл координирован с другим атомом [ 113 ], в данном случае с атомом азота.

Совершенно иную картину наблюдали при взаимодействии 5-винилтетразола с солями меди и никеля в водной среде [ 106 ]. Продукты реакции комплексообразования данного тетразола с  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{NiCl}_2$  не содержат в своем составе хлор. В ИК-спектрах продуктов реакции проявляются довольно сильные изменения по сравнению со спектрами исходного винильного соединения: исчезают полосы поглощения при  $1570\text{ см}^{-1}$  и в области  $2200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ , обусловленные наличием в гетероцикле «пиррольного» протона. Поглощение винильной группы остается без изменения при  $1650\text{ см}^{-1}$ . Все это указывает на образование солеподобных комплексов, в которых в роли лиганда выступает винилтетразолат анион.





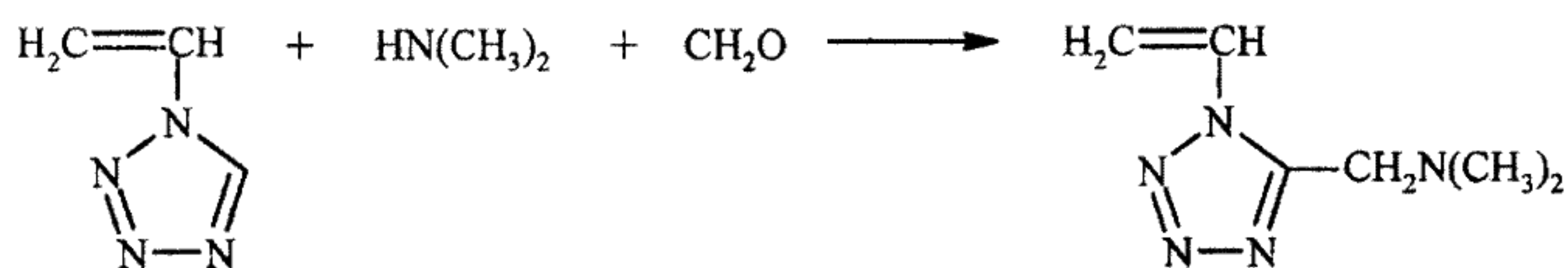
Необычный эффект авторы наблюдали при взаимодействии 5-винилтетразола с  $\text{CuCl}_2$  в среде органических растворителей. Неоднократно процесс комплексообразования сопровождался элиминированием винильной группы и продуктом реакции оказывался металлокомплекс незамещенного тетразола.

Металлокомплексы винилтетразолов представляют окрашенные порошкообразные продукты, в большинстве своем, нерастворимые ни в воде, ни в органических растворителях. По термостабильности металлокомплексы мало чем отличаются от исходных винильных соединений, но разлагаются без плавления при 230-300 °С с большим экзотермическим эффектом.

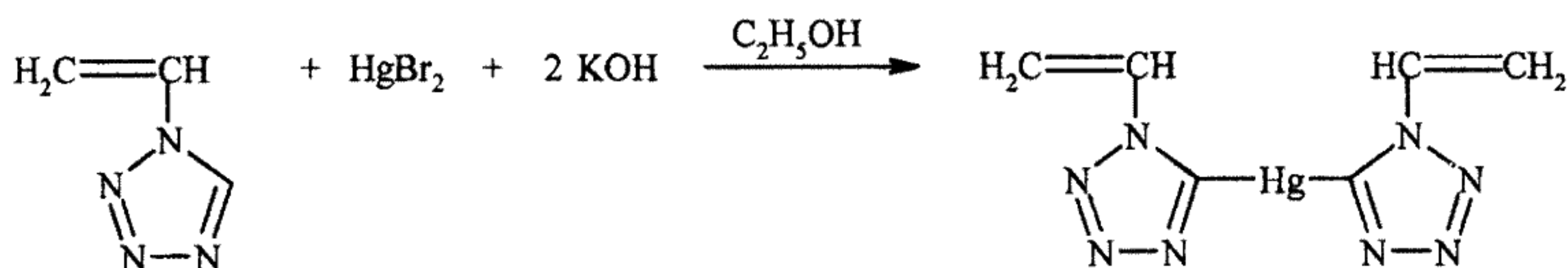
Сохранение в комплексах винильной группы обуславливает интерес к этим соединениям, как к потенциальным мономерам для синтеза металлосодержащих полимеров. Попытки полимеризации металлокомплексов винилтетразолов в литературе описаны [ 112 ].

### 2.2.2. Реакции по атому углерода гетероцикла

Относительно недавно появились работы, демонстрирующие возможность реакций винилтетразолов с участием атома углерода цикла. Так, 1-замещенные тетразола, обладая повышенной СН-кислотностью (  $\text{pK}_a$  23-25 ) вступает в реакцию Манниха [ 50, 114 ]. В том числе 1-винилтетразол в мягких условиях аминотетраметилируется, выступая в качестве СН-кислотного компонента, с получением 1-винил-5-диметиламинотетразола:



Подобно другим соединениям с СН-кислотностью 1-винилтетразол меркурируется солями ртути (2+) в присутствии оснований по атому углерода цикла с образованием биядерных, симметричных С-ртутьтетразолов [ 44, 50 ]:

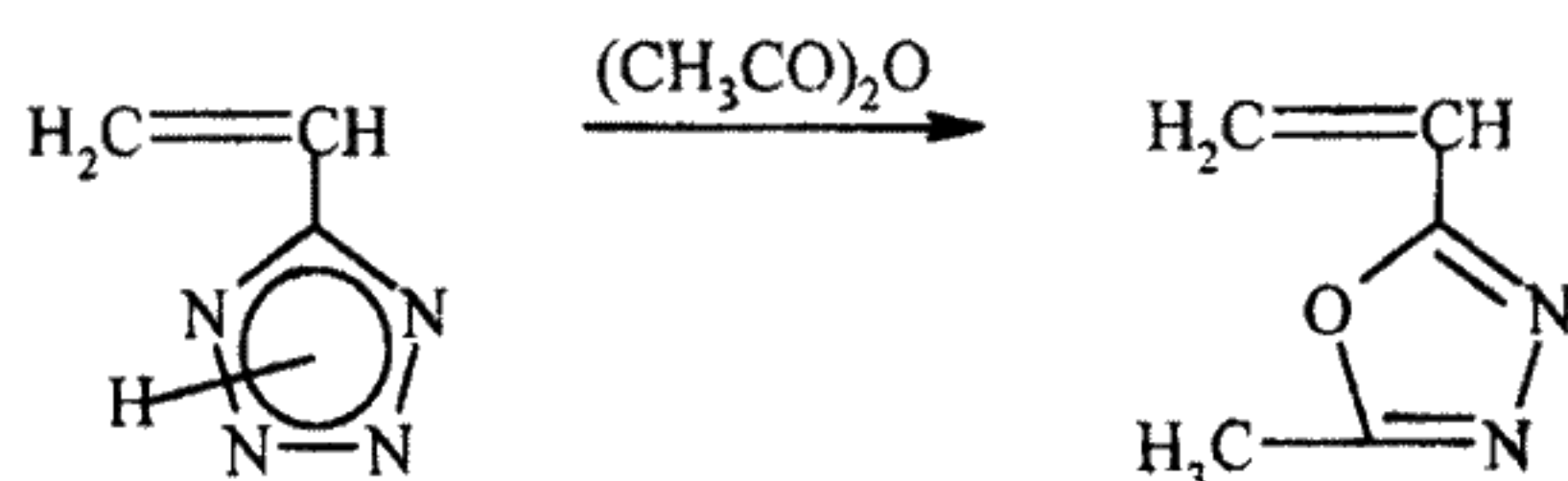


Учитывая, что в продуктах реакции остается не затронутой винильная группа, модифицированные винилтетразолы также можно рассматривать, как потенциальные мономеры для синтеза высокомолекулярных соединений.

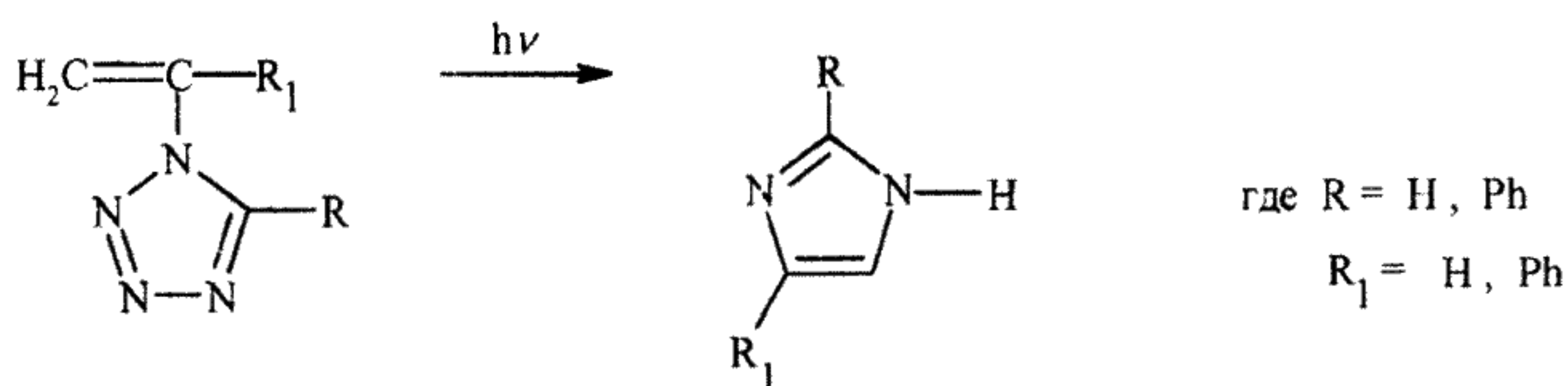
### 2.2.3. Реакции, идущие с реорганизацией цикла

Известно несколько реакций с участием винильных производных тетразола, протекающих с реорганизацией цикла, в результате которых образуются гетероциклические соединения с меньшим числом атомов азота в цикле.

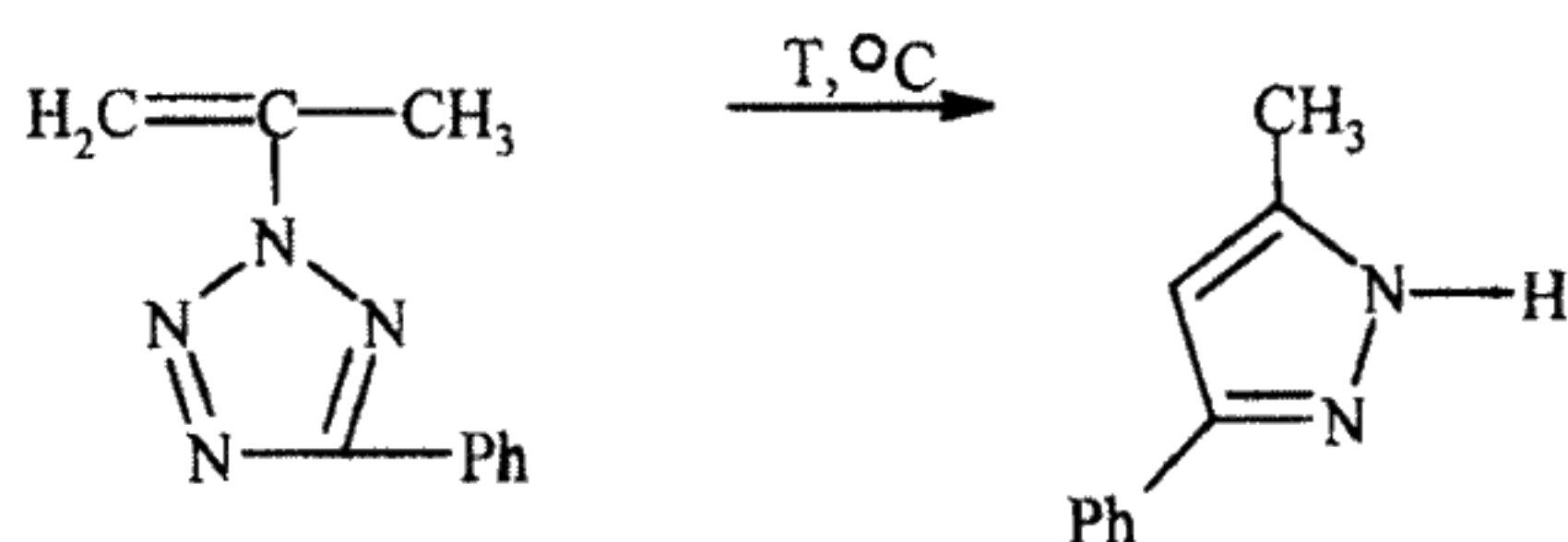
Впервые подобная реакция для 5-винилтетразола описана Арнольдом в работе [ 18 ]. Подобно другим 5-замещенным тетразолам взаимодействие 5-винилтетразола с уксусным ангидридом приводит к образованию с хорошим выходом соответствующего 2,5-замещенного 1,3,4-оксадиазола:



Некоторые 1- и 2-винилтетразолы при фотолизе или термолизе, выбрасывая молекулу азота, превращаются в производные диазолов. Причем, 1-винилзамещенные превращаются в производные имидазола [ 23 ]:



а 2-винилтетразолы образуют производные пиразола [ 115 ]:



К химическим превращениям, приводящим к разрушению тетразольного цикла можно отнести реакции термораспада. Для винилтетразолов таких исследований немного. В работе [ 116 ] изучены кинетические параметры мономолекулярного термического разложения ряда изомерных пар тетразолов, включая 1-метил- и 2-метил-5-винилтетразолы. Кинетику термораспада изучали в изотермических условиях манометрическим методом. Установлено,

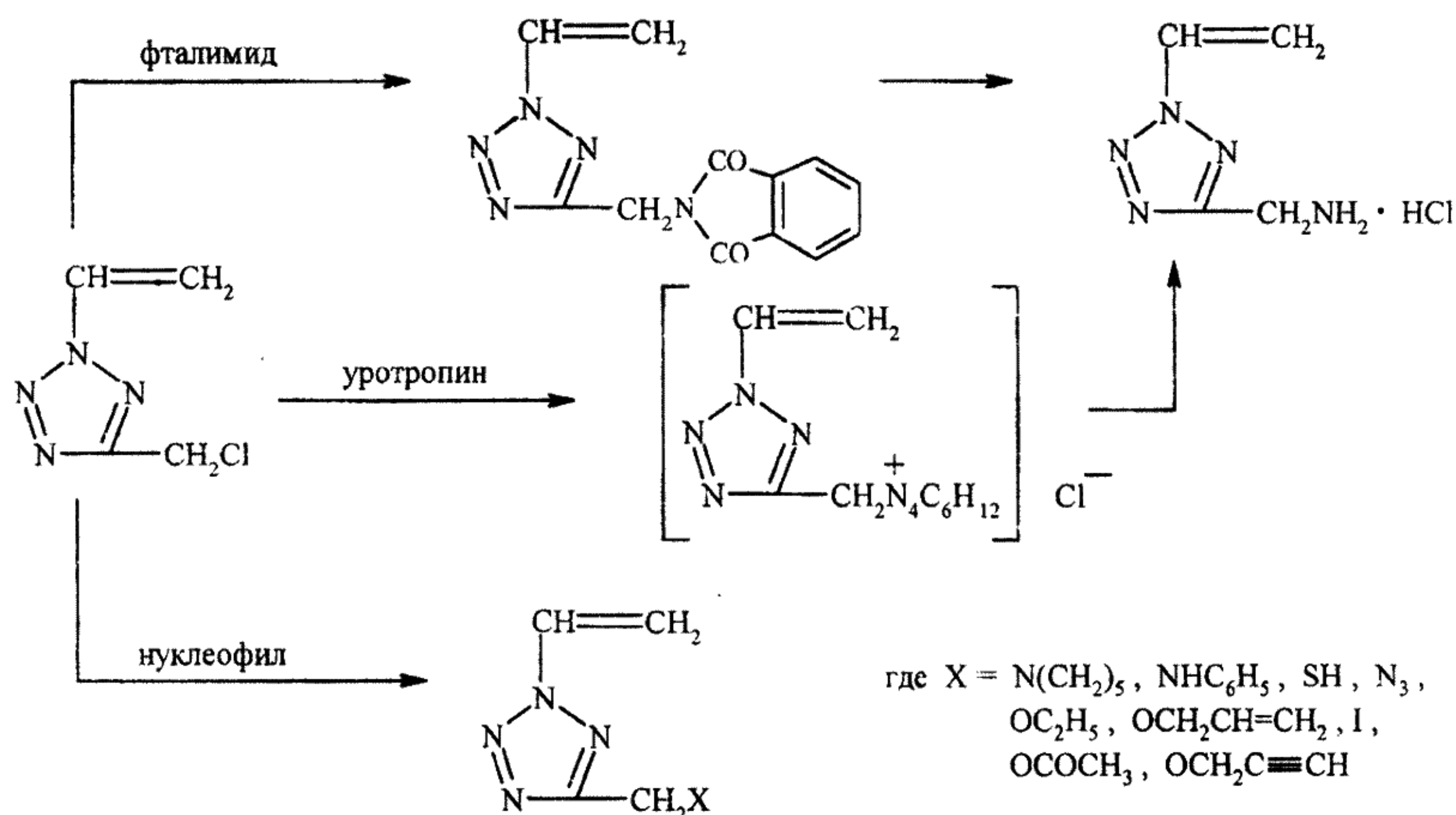


что для обоих изомеров распад характеризуется повышенными значениями энтропии активации ( в среднем 8 кал/(моль × град ). Энергии активации 1,5- и 2,5-изомеров соответственно равны 47,5 и 43,0 ккал/моль. Авторы этой работы полагают, что лимитирующие стадии ступенчатого механизма мономолекулярного разложения включают обратимое образование и последующий распад промежуточных азидазаметинов в случае 1,5-дизамещенных тетразолов и азодиазосоединений для 2,5-дизамещенных изомеров.

В работе [ 117 ] определена скорость самораспространяющегося высокотемпературного разложения 1-винил-5-аминотетразола ( 0,5 мм/сек ), которая оказалась практически равной скорости горения незамещенного тетразола ( 0,55 мм/сек ).

### 2.3. РЕАКЦИИ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ЦИКЛЕ

Для синтеза более широкого ряда функционально замещенных 2-винилтетразолов были использованы реакции нуклеофильного замещения галогена в молекуле 2-винил-5хлорметилтетразола [ 38 ]. Использование классических реакций нуклеофильного замещения позволило синтезировать 2-винилтетразолы с различными заместителями в положении 5 кольца.



Так, 2-винил-5хлорметилтетразол со вторичными аминами и анилином образует с хорошим выходом 2-винил-5-аминометилтетразолы. При действии тиомочевинной с последующим разложением тиурониевой соли был получен 2-винил-5-меркаптометилтетразол. Хлорметильное производное легко образует соль с уротропином, которая при обработке раствором соляной кислоты дает первичный амин. Успешно происходит замещение хлора первич-

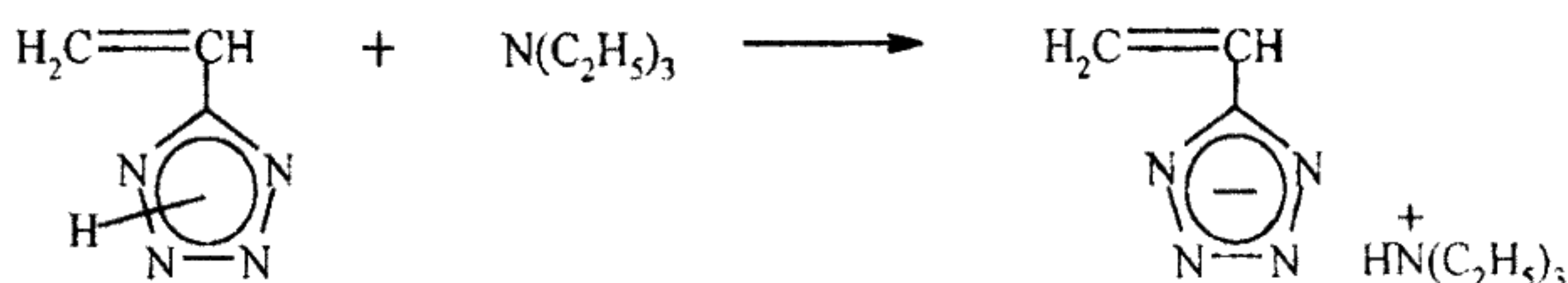


ной аминогруппой по реакции Габриэля. Легко получающийся из фталимида натрия и хлорметилтетразола 2-винил-5-фталимидометилтетразол при обработке соляной кислотой гидролизуеться до соответствующего амина. Замещение хлора азидной группой действием азидна натрия удаётся провести только в условиях межфазного катализа, в присутствии триэтилбензиламмония. В этих же условиях хорошо получают простые эфиры из алкоголятов натрия, а также сложные эфиры действием ацетата натрия.

Таким образом был значительно расширен арсенал потенциальных тетразолсодержащих мономеров.

## 2.4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА С АМИНАМИ

Тетразол и его 5-замещенные производные, проявляющие свойства кислот, с основаниями, в том числе и органическими, образуют соли [ 4, 5 ]. Ожидалось, что и 5-винильное соединение будет реагировать с основаниями с образованием мономерных солей. Детально процесс взаимодействия 5-винилтетразола с основаниями исследован на примере реакции с триэтиламинном [ 118 ]. Данные кондуктометрии, УФ- и ПМР-спектроскопии подтвердили образование мономерных солей на первой стадии реакции:



Однако, одновременно реакция 5-винилтетразола с амином сопровождается возрастанием вязкости реакционной системы и резким уменьшением относительной интенсивности сигналов протонов винильной группы в спектрах ПМР. Эти факты указывают на протекание полимеризационных процессов в системе. При обработке реакционной смеси 5-винилтетразола с триэтиламинном диэтиловым эфиром выделяется вязкая масса желтоватого цвета, которая при стоянии, а еще быстрее присушке в вакууме переходит в каучукоподобное или стеклообразное состояние. Данный процесс сопровождается монотонным снижением интенсивности сигналов протонов винильной группы до полного исчезновения в ПМР-спектре конечного продукта. Зато, появляется широкий, плохо разрешимый, характерный для полимерных структур, сигнал алифатических протонов в области 1,5-2,5 м.д.. Таким образом при взаимодействии 5-винилтетразола с триэтиламинном не удаётся выделить мономерную соль в чистом виде, а, всегда, получается полимерный продукт. Причем, выход полимерной соли достигает максимума при эквимольном соотношении 5-винилтетразол : триэтиламин.



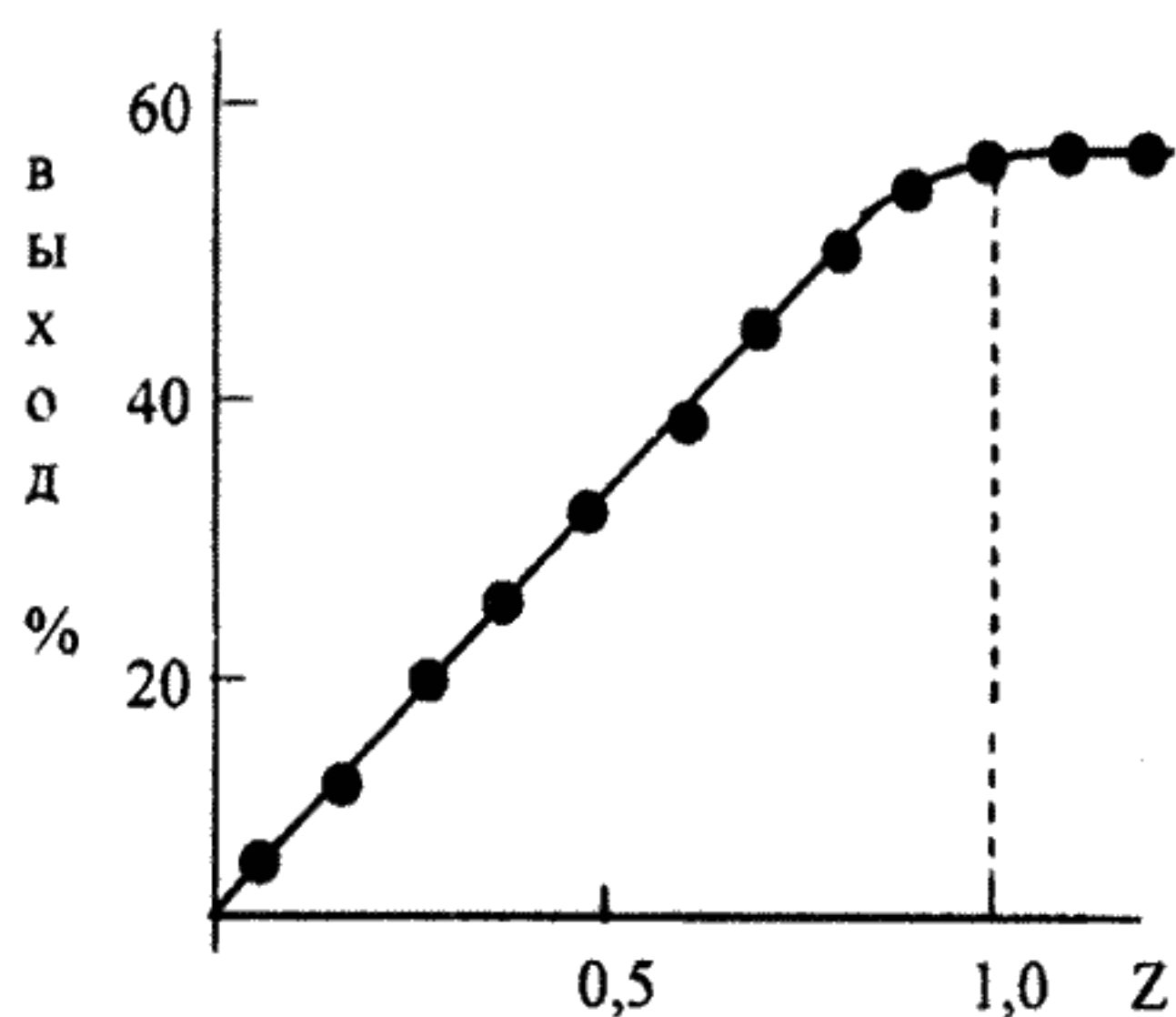


Рис. 4. Зависимость выхода полимерного продукта от исходного мольного соотношения триэтиламин : 5-винилтетразол ( $Z$ ).

Подобным образом протекает реакция 5-винилтетразола с аммиаком, гидразином, триметиламином, диэтиламином, пиридином [ 119, 120 ]. В зависимости от используемого амина и условий проведения реакции можно получать полимерные соли 5-винилтетразола как растворимые в воде, так и ограниченно в ней набухающие.

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗОЛА

Главнейшее свойство любого соединения, содержащего винильную группу — это способность к реакциям полимеризации. Именно с целью создания новых перспективных полимерных материалов в начале 60-х годов были синтезированы первые винильные производные тетразола. Именно высокая полимеризационная активность данных мономеров и уникальность свойств, получаемых на их основе полимеров, послужили толчком дальнейшему развитию химии винилтетразолов. Поливинилтетразолы, обладая высокой энергоемкостью, уникальным набором физико-химических и эксплуатационных характеристик таких, как повышенное содержание азота, высокие энтальпии образования, термическая стабильность, повышенные плотности, отсутствие восприимчивости к механическому воздействию, химическая совместимость с другими соединениями, низкие температуры горения и большое количество инертного газа, выделяемого при разложении, привлекли внимание как перспективные компоненты твердого ракетного топлива, взрывчатых композиций, газогенераторов. Это способствовало развитию не только исследовательских работ в области химии винилтетразолов, но и запуску промышленного производства ряда мономерных и полимерных тетразолсодержащих продуктов.

Винилтетразолы — относительно новый класс мономеров. Несмотря на отмеченную уже в первых синтетических работах высокую склонность винилтетразолов к полимеризации, углубленные исследования полимеризационной способности и свойств их полимеров начались в 80-х годах. И приоритет в этой области полностью принадлежит советским ученым.

Приводимые в литературе результаты свидетельствуют о высокой полимеризационной активности как N-, так и C-винильных производных тетразола в условиях радикального инициирования. Полимеризацию можно проводить в блоке и в растворителях в присутствии термически распадающихся инициаторов (динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК), перекиси бензоила (ПБ) [ 2, 13, 14 ], персульфата аммония (ПА) [ 84 ],  $H_2O_2$  [ 121 ], ацетилацетанатов переходных металлов [ 39 ] и окислительно-восстановительных систем ( $H_2O_2 - FeSO_4$  [ 121 ],  $FeSO_4 - (NH_4)_2S_2O_8 - K_2S_2O_5$  [ 2, 14 ] ). Описана радикальная полимеризация винилтетразолов, инициируемая действием  $\gamma$ -излучением [ 122 ] и электрохимически [ 123, 124 ]. Во всех случаях полимеризация протекает по винильной группе, не затрагивая тетразольного цикла. Лишь при радиационной полимеризации отмечали возможность радиолитического разложения тетразольного цикла с элиминированием азота. Авторами [ 125 ] отмечена возможность полимеризации 2-метил-5-винилтет-

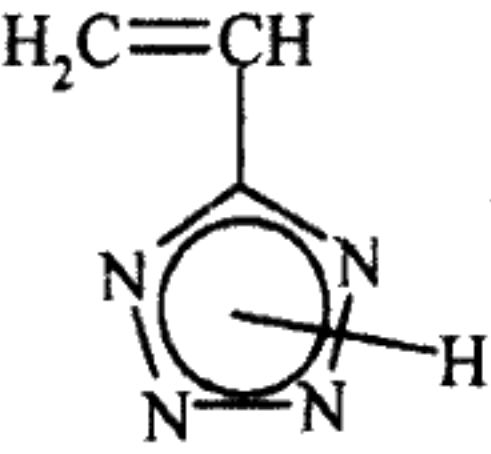
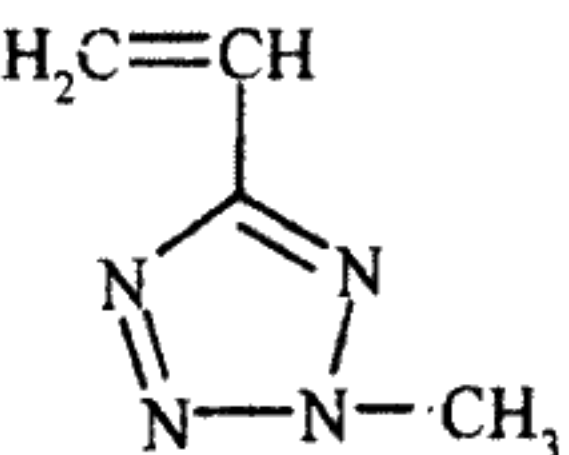


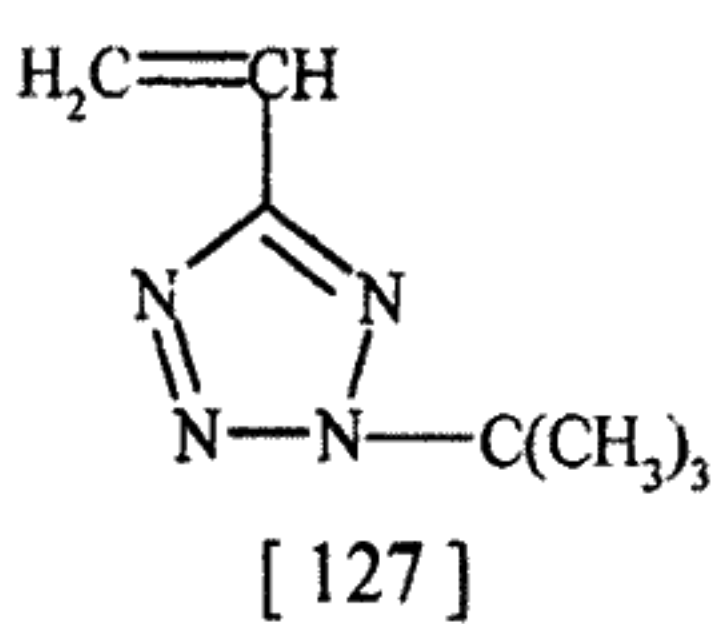
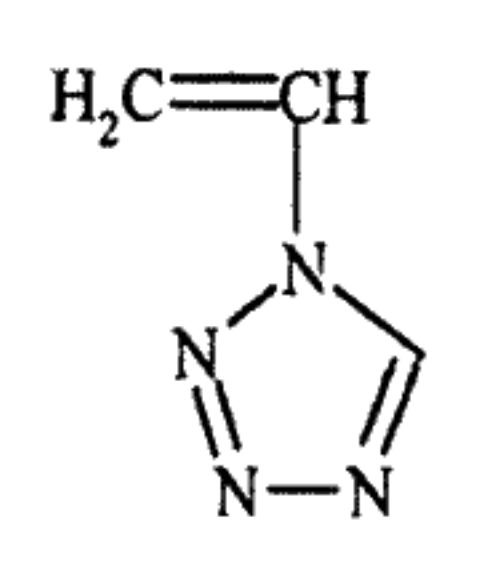
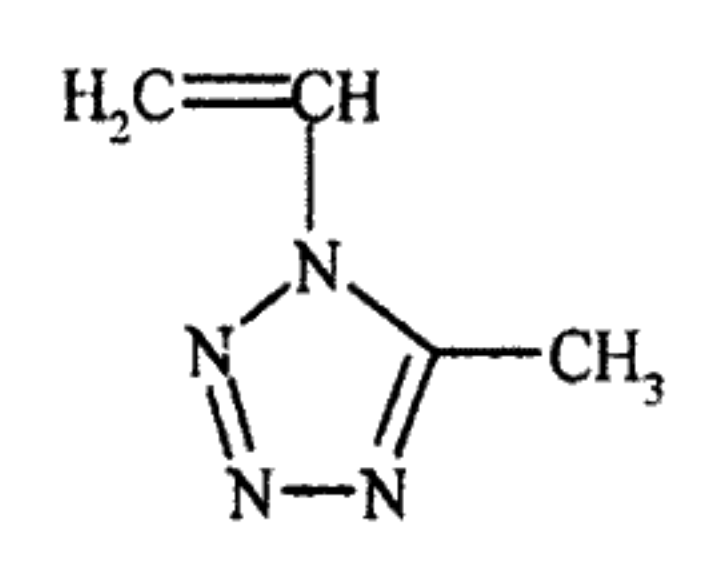
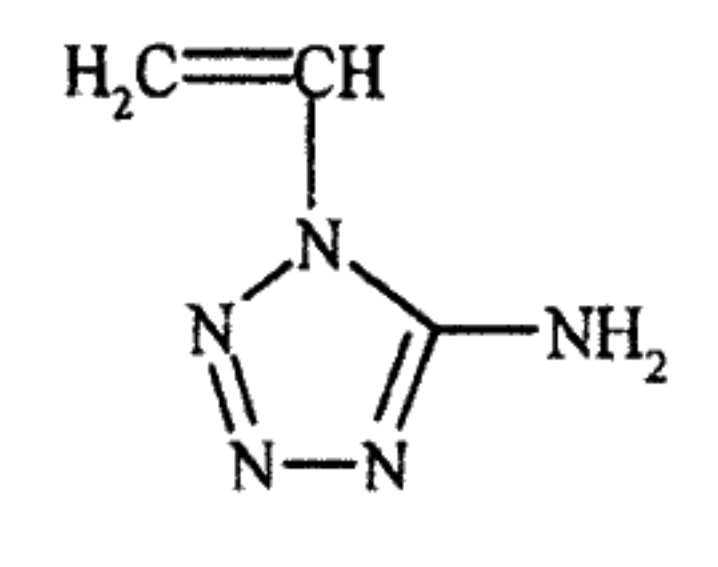
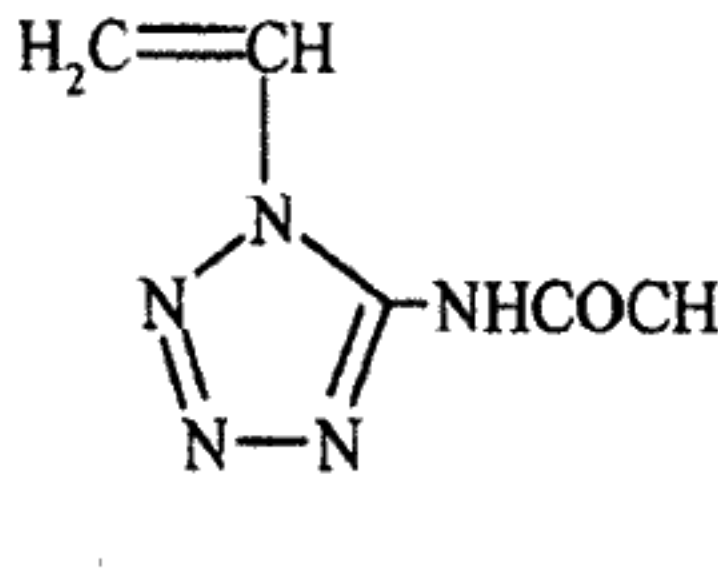
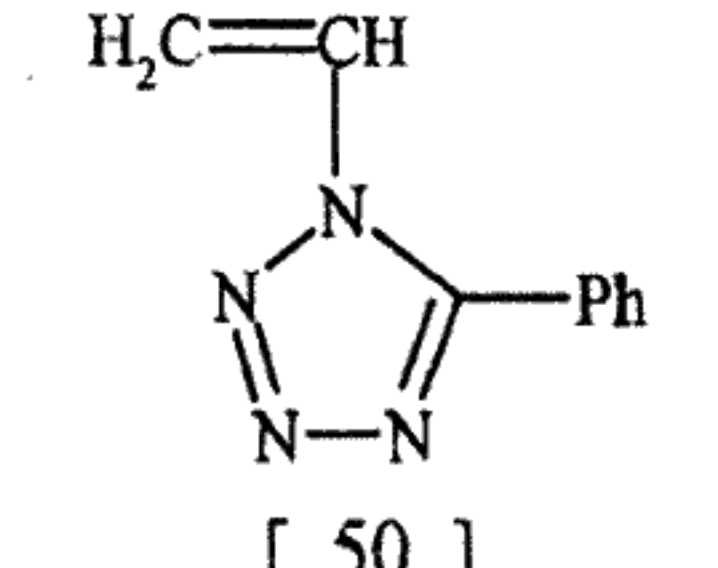
разола под действием катионных и анионных катализаторов. Молекулярные массы получаемых при этом полимеров составляют  $(5-50) \times 10^3$ , что на порядок ниже, чем у полимерных продуктов, синтезированных в условиях радикального инициирования. Кроме того при ионном процессе полимеризации возможно раскрытие тетразольного цикла по  $C=N$  связи. Описан способ твердофазной полимеризации 5-винилтетразола под действием высокого давления, инициируемой отрывом кислотного протона, протекающий с раскрытием  $C=C$  связей винильной группы [ 126 ]. Возможно получение привитых на целлюлозу полимеров 1-метил-5-винил- и 2-метил-5-винилтетразолов [ 113 ].

Наибольший практический интерес представляет радикальная полимеризация винилтетразолов под действием вещественных инициаторов, идущая до высоких степеней превращения с образованием высокомолекулярных продуктов (табл. 10 ).

Для большинства мономеров наибольший выход и молекулярная масса полимеров наблюдаются при полимеризации в воде под действием ПА. Использование окислительно-восстановительных систем позволяет в ряде случаев увеличить выход полимеров, сократив при этом время и понизив температуру реакции. Особенно резко возрастает скорость реакции и конверсия

Т а б л и ц а 10. Полимеризация винилтетразолов [ 84, 89 ]  
(инициатор – 0,2% от массы мономеров)

Мономер	Растворитель	Инициатор	Т, °С	Продолжительность, ч.	Выход, %	$M_w \times 10^{-5}$ ( $[\eta]^{**}$ , дл/г )
1	2	3	4	5	6	7
	ДМФА	ДАК	60	6	86	6,3
	Ацетонитрил	ДАК	60	10	98	7,1
	Этанол	ПБ	60	6	90	11,9
	Этанол	ПБ	20	24	78	28,2
	H <sub>2</sub> O	ПА	60	4	100	18,0
	H <sub>2</sub> O	ПА	20	6	47	52,0
	H <sub>2</sub> O	ОВС*	20	10	65	
	Ацетонитрил	ДАК	60	12	86	5,0
	H <sub>2</sub> O	ПА	60	5	99	15,2

1	2	3	4	5	6	7
 [ 127 ]	ДМФА	ДАК (0,5%)	65	Данные от- сутств.	78	(1,23)
	В массе Ацетонитрил Вода Вода	ДАК ДАК ПА ОВС*	60 60 60 20	6 6 2 10 сек.	31 87 100 100	5,3 22,5 7,1
	В массе Ацетонитрил Вода Вода	ДАК ДАК ПА ОВС*	60 60 60 20	6 6 2 20 сек.	37 66 100 100	( 1,7 *** )
	ДМФА Вода Вода	ДАК ПА ОВС*	60 60 60	8 2 2	83 74 70	( 0,57 ) ( 0,96 )
	Ацетон Вода	ДАК ПА	60 60	12 2	78 51	( 0,58 ) ( 0,67 )
 [ 50 ]	ДМФА	ДАК	70	Данные от- сутств.	84,7	( 0,50 )

\* ОВС -  $\text{FeSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ .

\*\* Характеристические вязкости определены в ДМФА при 20 °С.

\*\*\* Характеристическая вязкость определена в 5М водном растворе роданида натрия при 20 °С.



в присутствии ОВС в воде для 1-винил- и 1-винил-5-метилтетразолов: при 20 °С полимеризация протекает практически мгновенно с довольно сильным саморазогревом системы. В присутствии ПА и ПБ полимеризация 5-винилтетразола может протекать при комнатной температуре, в условиях отсутствия термического распада инициатора с образованием полимеров с наибольшей молекулярной массой.

Т а б л и ц а 11. Полимеризация изопропенилтетразолов  
( инициатор – ДАК, T = 60 °C )

Мономер	Растворитель	[ I ] в % от массы мономера	Выход, %	[η], дл/г в ДМФА при 20 °C	Ссылка
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$	ДМФА	0,5	80	0,12**	[ 40 ]
	Вода*	0,2	42	0,14**	[ 40, 68 ]
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$	Ацетонитрил	0,5	45	0,1	[ 40,68 ]
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$	В массе	1,0	78,8	1,26	[ 50 ]
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$	В массе	1,0	66,1	0,35	[ 50 ]
	ДМФА	1,0	43,6	0,20	[ 50 ]
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$	ДМФА	1,0	56	0,1	[ 50 ]

\* Инициатор ПА.

\*\* Характеристические вязкости определены в водном растворе 0,1M NaOH + 2M KBr.

Введение метильного радикала в  $\alpha$ -положение винильной группы снижает не только конверсию полимеризации 5- и 1-изопропенилтетразолов по сравнению с виниловыми мономерами, но молекулярную массу полимерных продуктов ( табл. 11 ).

Винилтетразолы, как мономеры, являются уникальными объектами для изучения общетеоретических проблем радикальной полимеризации. Возможность синтеза соединений с различным расположением винильной группы в гетероцикле ( 1-, 2- и 5-винилтетразолы ), введения в гетероцикл разнообразных заместителей делает винилтетразолы интересными объектами в установлении взаимосвязи «строение – реакционная активность» виниловых мономеров в радикальной полимеризации. Существование среди винилтетразолов ионизирующихся и неионогенных, гидрофильных и гидрофобных мономеров, проявляющих кислотные и основные свойства, позволяет проследить влияние реакционной среды на активность и закономерности процесса полимеризации виниловых мономеров. Наличие в тетразольных циклах атомов азота с неподеленной электронной парой и атомов азота «пиррольного» типа со свободным N-H фрагментом ( незамещенные C-винилтетразолы ) предполагает существование окислительно-восстановительных реакций между мономерами и пероксидными инициаторами, приводящих к образованию свободных радикалов, инициирующих полимеризацию виниловых мономеров. С этих позиций исследование процессов полимеризации винильных производных тетразола является актуальной проблемой, как с практической, так и теоретической точки зрения. Поэтому количественным аспектам реакции и влиянию различных факторов на полимеризацию винилтетразолов исследователями уделено значительное внимание.

### **3.1. СТРОЕНИЕ ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ И ИХ АКТИВНОСТЬ В РАДИКАЛЬНОЙ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

#### **3.1.1. Влияние местоположения винильной группы на активность винилтетразолов в полимеризации**

Сравнительный анализ полимеризационной способности C- и N-винильных производных тетразола проведен в работах [ 40, 89, 129 ]. Для этого авторами в качестве среды проведения полимеризации был выбран ацетонитрил, поскольку в этом растворителе незамещенный 5-винилтетразол ведет себя как неионизирующийся мономер. В ацетонитриле в отсутствие инициатора в интервале температур 40 – 80 °C полимеризация 1- и 5-винилтетразолов не имеет места. В присутствии ДАК полимеризация данных мономеров протекает как стационарный процесс без индукционного периода с начальными скоростями, зависящими от концентрации реагентов и температуры. Порядки скорости реакции по мономеру и инициатору составляют соответственно 1 и

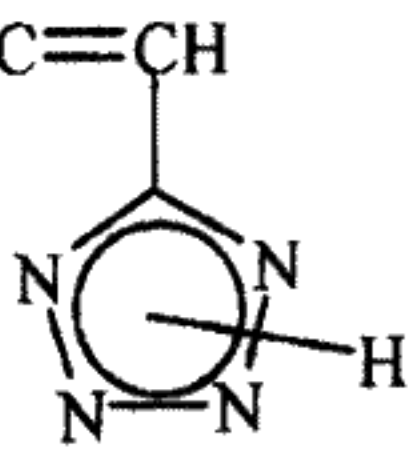
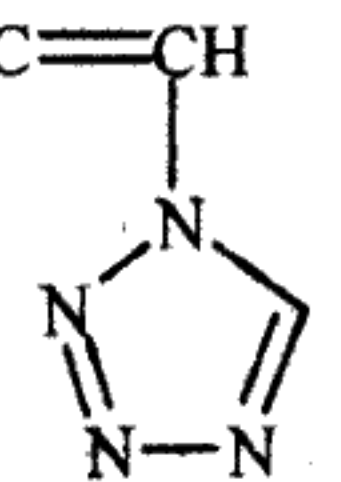
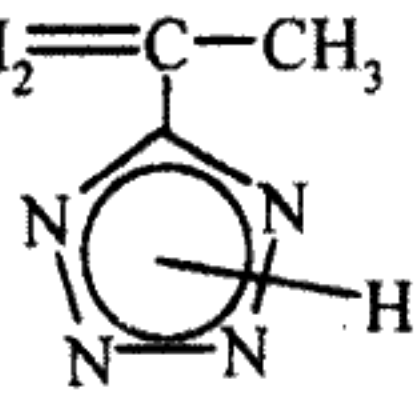
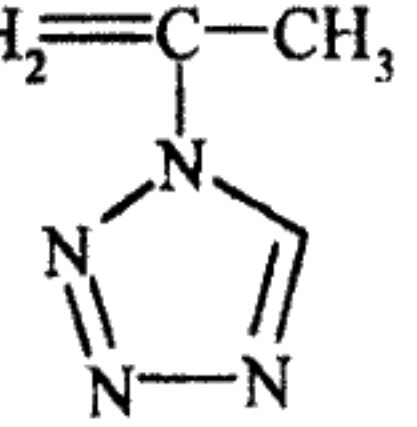


0,5, что свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва цепей. Температурные зависимости эффективных констант скорости реакции подчиняются уравнению Аррениуса [ 40 ]:

$$\lg K_{\text{эф}} = (9,10 \pm 1,23) - (3907,1 \pm 409,8) T^{-1} \quad (5\text{-винилтетразол}),$$

$$\lg K_{\text{эф}} = (9,70 \pm 0,27) - (4202,2 \pm 306,7) T^{-1} \quad (1\text{-винилтетразол}).$$

Т а б л и ц а 12. Кинетические параметры полимеризации винил- и изопропенилтетразолов в ацетонитриле (инициатор – ДАК,  $T = 60^\circ\text{C}$ ) [ 40, 89, 128 ]

Мономер	$E_{\text{эф}},$ кДж/моль	$K_{\text{эф}} \times 10^4,$ (л/моль) $^{0,5} \text{с}^{-1}$	$K_{\text{ин}} \times 10^5,$ $\text{с}^{-1}$	$K_p / K_o^{0,5},$ (л/моль с) $^{0,5}$	$E_p - 0,5E_o,$ кДж/моль
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ 	74,5	22,42	1,12	0,67	16,7
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ 	80,4	12,5	1,33	0,34	20,6
$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$ 	85,6 *	3,4	0,35	0,18	-
$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$ 	84,3	0,32	1,30	0,009	-

\* Кинетика полимеризации изучена в воде под действием ПА.

Из значений скоростей инициирования, определенных методом ингибирования, и начальных стационарных скоростей полимеризации 1- и 5-винилтетразолов вычислены отношения констант скоростей роста и обрыва цепей, температурные зависимости которых описываются уравнениями [ 40 ]:

$$\lg K_p / K_o^{0.5} = (2,41 \pm 1,04) - (874,0 \pm 34,7) T^{-1} \text{ (5-винилтетразол)},$$

$$\lg K_p / K_o^{0.5} = (3,00 \pm 0,99) - (1160,7 \pm 79,4) T^{-1} \text{ (1-винилтетразол)}.$$

Найденные в качестве критерия реакционной активности значения параметров  $K_p / K_o^{0.5}$  (табл. 12) свидетельствуют о более высокой активности в радикальной полимеризации С-винильного мономера. Полимеризация 5-винилтетразола требует и меньших энергетических затрат: разница в  $E_{эф}$  полимеризации 1- и 5-винилтетразолов складывается из уменьшения энергетических затрат стадий инициирования и роста цепи на 4,0 и 3,9 кДж/моль соответственно для С-винильного производного.

Подобное соотношение реакционной способности С- и N-винильных производных тетразола согласуется с существующими в литературе теоретическими подходами к оценке полимеризационной способности виниловых мономеров [129-131]. 5-Винилтетразол, электронное строение молекулы которого характеризуется меньшим зарядом  $q\beta$ , меньшей разницей зарядов  $q\alpha - q\beta$  по сравнению с 1-винилтетразолом (см. гл. 1), более активен в полимеризации. Кроме того следует отметить существенное различие в резонансных константах тетразолильных заместителей в С- и N-винилтетразолах. При некотором снижении акцепторного индукционного эффекта заместителя при двойной связи в молекуле 5-винилтетразола по сравнению с 1-винилтетразолом, существенно снижается его донорный мезомерный эффект, т.е., в целом, акцепторные свойства тетразолильного заместителя в С-винильном мономере выше. Это также находится в согласии с большей активностью 5-винилтетразола.

Еще в большей степени проявляется разница в реакционной активности у С- и N-изопропенилтетразолов, данные по кинетике полимеризации которых приведены в работе [68]. Полимеризация 1- и 5-изопропенильных производных тетразола, подобно их винильным аналогам, протекает на начальных степенях превращения как стационарный процесс без индукционного периода, описываемый кинетическим уравнением

$$W = K [M] [I]^{0.5}.$$

Определенные с использованием стационарных скоростей полимеризации и скоростей инициирования значения параметров  $K_p / K_o^{0.5}$  (табл. 12) свидетельствуют о большей в 20 раз активности в радикальной полимеризации мономера, с расположением изопропенльного фрагмента у атома углерода тетразольного цикла. Как и в случае винилтетразолов, подобному соотношению полимеризационной способности соответствуют меньший заряд  $q\beta$  и меньшая разница зарядов  $q\alpha - q\beta$  у 5-изопропенилтетразола по сравнению с 1-изопропенилтетразолом (см. гл. 1). Сопоставление кинетических и энергетических параметров полимеризации винильных и изопропенильных производных тетразола указывает на существенное снижение активности последних в радикальной полимеризации. Причем 4-10-кратное [68] изменение полимеризационной активности (отношение параметров  $K_p / K_o^{0.5}$  виниловых и изопропенильных производ-



ных ) для пары 5-винил- и 5-изопропенилтетразол, в целом, типично при переходе от С-винильных и С-изопропенильным соединениям [ 129 ]. Изменение активности при полимеризации N-замещенных ( пара 1-винил- и 1-изопропенилтетразол ) более существенно ( табл. 12 ). Наблюдаемые факты авторы [ 68 ] связывают с закономерностями в изменении электронного строения мономеров при переходе от винильного к изопропенильному производному внутри пар 1-винил- – 1-изопропенилтетразол и 5-винил- – 5-изопропенилтетразол.

### 3.1.2. Влияние заместителей в гетероцикле на активность винилтетразолов в полимеризации

Среди замещенных винилтетразолов наиболее детально изучена полимеризация метильных производных с разным расположением заместителя в гетероцикле [ 40, 128, 132-134 ]. Причем данные кинетических исследований, приводимые разными авторами, хорошо согласуются между собой. Это позволяет дать достоверную оценку влияния метильного заместителя на реакционную активность мономеров в радикальной полимеризации.

Т а б л и ц а 13. Кинетические параметры полимеризации метилзамещенных С- и N-винилтетразолов ( инициатор – ДАК, Т = 60 °С )

Мономер	Растворитель	$E_{эф}$ , кДж/моль	$K_p / K_o^{0,5}$ , (л/моль с) <sup>0,5</sup>	$E_p - 0,5E_o$ , кДж/моль	Ссылки
$\begin{array}{c} H_2C=CH \\   \\ N=C \\ / \quad \backslash \\ N \quad N-CH_3 \\ \backslash \quad / \\ N=N \end{array}$	ДМФА	87,95	0,85	-	[ 134 ]
	В массе	-	0,69	20	[ 133 ]
$\begin{array}{c} H_2C=CH \\   \\ N=C \\ / \quad \backslash \\ N \quad N-CH_3 \\ \backslash \quad / \\ N=N \end{array}$	Ацетонитрил	81,3	0,31	19,9	[ 40 ]
	ДМФА	82,3	0,46	-	[ 134 ]
$\begin{array}{c} H_2C=CH \\   \\ N \\ / \quad \backslash \\ N \quad C-CH_3 \\ \backslash \quad / \\ N=N \end{array}$	Ацетонитрил	81,8	0,21	21,3	[ 40, 128 ]



Введение метильного радикала в тетразольный цикл молекул 1- и 5-винилтетразолов не изменяет общего характера протекания процесса полимеризации метилзамещенных мономеров: порядки скорости реакции по мономеру и инициатору, как и в случае незамещенных винилтетразолов, остаются равными соответственно 1 и 0,5 [ 40, 128, 132-134 ]. Из табл. 13 видно, что введение заместителя в разные положения гетероцикла по-разному сказывается на полимеризационной способности замещенных винилтетразолов. Сравнение кинетических и активационных параметров полимеризации 5-винилтетразола и его замещенного 1-метил-5-винилтетразола показало, что введение метильного радикала в 1-ое положение цикла не сказывается на активности ( параметр  $K_p / K_o^{0,5}$  ) мономера при полимеризации в хлороформе, а в ДМФА, даже, приводит к некоторому возрастанию активности, несмотря на возрастание значений эффективной энергии полимеризации ( табл. 13 ). Данный факт не противоречит результатам квантовохимических расчетов молекул 5-винил- и 1-метил-5-винилтетразола [ 62 ], свидетельствующих об отсутствии электронодонорного влияния метильного фрагмента, расположенного в 1-ом положении цикла. Более того, результаты ЯМР-спектроскопии  $^{13}\text{C}$ , а также значения индукционных и резонансных констант [ 20, 135 ], свидетельствуют о некотором возрастании электроноакцепторных свойств тетразолильного заместителя при введении в 1-ое положение  $\text{CH}_3$  группы. Этим можно объяснить несколько большую полимеризационную способность 1-метил-5-винилтетразола по сравнению с незамещенным 5-винилтетразолом.

Введение метильного радикала во 2-ое положение гетероцикла С-винил- и в 5-ое положение N-винилтетразола, наоборот, понижает активность метилзамещенных мономеров в радикальной полимеризации ( табл. 12, 13 ): параметры  $K_p / K_o^{0,5}$  для пар 5-винилтетразол – 2-метил-5-винилтетразол и 1-винилтетразол – 1-винил-5-метилтетразол отличаются в 2,2 и 1,6 раза соответственно [ 40, 128 ]. В данном случае пониженная активность метилзамещенных мономеров, также, объяснима с точки зрения электронных эффектов, создаваемых  $\text{CH}_3$  группой. При нахождении во 2-ом или в 5-ом положениях гетероцикла для метильного фрагмента характерно проявление ярко выраженного электронодонорного эффекта, что приводит к соответствующим изменениям параметров электронного строения мономеров по сравнению с незамещенными винилтетразолами ( см. гл. 1 ). Причем эти изменения для пары 5-винил- и 2-метил-5-винилтетразол более значительны, чем для пары 1-винил- и 1-винил-5-метилтетразол, что, возможно, и определяет большую разность в активностях в радикальной полимеризации для первой пары мономеров.

Наглядно влияние заместителей в гетероцикле на полимеризационную способность винилтетразолов было продемонстрировано в работах [ 67, 89 ] на примере полимеризации N-винилтетразолов в воде в присутствии ПА. Вода – единственный растворитель (с учетом растворимости мономеров и по-



лимеров), который позволил провести исследование кинетики полимеризации всех указанных мономеров в одинаковых условиях.

Полимеризация N-винилтетразолов в воде под действием ПА описывается кинетическим уравнением:

$$W = K [M] [I]^{0,5} \quad [89],$$

соответствующим универсальной кинетической схеме радикальной полимеризации виниловых мономеров. Температурные зависимости  $K_{эф}$  и  $K_p / K_o^{0,5}$  для всех мономеров подчиняются уравнению Аррениуса [40]:

1-Винилтетразол	$K_{эф} = 1,86 \times 10^{12} \exp(-10933,7 \pm 271,2 / T)$ и $K_p / K_o^{0,5} = 14450 \exp(-2878,3 \pm 178,3 / T)$ ;
1-Винил-5-метилтетразол	$K_{эф} = 7,94 \times 10^{10} \exp(-10147,0 \pm 354,6 / T)$ и $K_p / K_o^{0,5} = 3846 \exp(-2669,2 \pm 163,6 / T)$ ;
1-Винил-5-аминотетразол	$K_{эф} = 7,80 \times 10^9 \exp(-9048,7 \pm 217,9 / T)$ и $K_p / K_o^{0,5} = 3647 \exp(-2282,0 \pm 180,4 / T)$ ;
1-Винил-5-ациламинотетразол	$K_{эф} = 6,30 \times 10^{10} \exp(-10228,6 \pm 428,1 / T)$ и $K_p / K_o^{0,5} = 5613 \exp(-2887,6 \pm 201,0 / T)$ .

Для оценки влияния строения тетразольного цикла на активность его 1-винилпроизводных было проведено сопоставление параметров реакционной активности ( $K_p / K_o^{0,5}$ ) (табл. 14) с параметрами электронного строения мономеров [67].

Т а б л и ц а 14. Кинетические параметры полимеризации N-винилтетразолов в воде (инициатор – ПА,  $T = 60^\circ C$ ) [89]

Мономер	$E_{эф}$ , кДж/ моль	$K_{эф} \times 10^4$ , (л/моль) $^{0,5} c^{-1}$	$K_{ин} \times 10^5$ $c^{-1}$	$K_p / K_o^{0,5}$ , (л/моль с) $^{0,5}$	$E_p - 0,5E_o$ , кДж/моль	$\sigma_1 (\sigma_R)$
1-Винилтетразол	90,9	95,9	1,42	2,54	23,9	0,65 (-0,33)
1-Винил-5-метил- тетразол	84,3	73,3	1,29	2,09	22,2	0,64 (-0,34)
1-Винил-5-амино- тетразол	75,2	48,0	1,46	1,46	19,0	0,59 (-0,37)
1-Винил-5-ацил- аминотетразол	85,0	41,4	1,40	1,16	24,2	

В соответствие с результатами кинетических исследований N-винилтетразолы по активности в полимеризации располагаются в ряд: 1-винилтетразол > 1-винил-5-метилтетразол > 1-винил-5-аминотетразол > 1-винил-5-ацилами-

нотетразол. Порядку изменения активности первых трех соединений соответствует симбатное снижение акцепторных свойств тетразолильного заместителя по отношению к двойной связи (значения  $\sigma_I$  и  $\sigma_R$  (табл. 14)), что приводит к закономерному изменению параметров электронного строения. Из этой закономерности выпадает 1-винил-5-ациламинотетразол, который в соответствие с квантовохимическими расчетами, по активности в полимеризации не должен отличаться от незамещенного 1-винилтетразола. Причину этому авторы [ 67, 89 ] видят во влиянии двух независимых эффектов. С одной стороны, наличие установленного методами ЯМР и полярографии более сильного по сравнению с расчетным электронодонорного эффекта группы  $-\text{NHCOCH}_3$ . С другой стороны, наличие в  $\alpha$ -положении гетероцикла к винильной группе такого объемного заместителя, как  $-\text{NHCOCH}_3$ , создает стерические затруднения при акте роста цепи. Оба этих фактора, вероятно, и являются причиной наблюдаемого экспериментально самого низкого в ряду N-винилтетразолов значения параметра активности для 1-винил-5-ациламинотетразола.

Следует отметить, что при полимеризации N-винилтетразолов можно обнаружить взаимосвязь параметра  $K_p / K_o^{0,5}$  не только с зарядовыми характеристиками и константами  $\sigma_I$  ( $\sigma_R$ ), но и со значениями потенциалов полярографического восстановления ( $E_{1/2}$ ) и с ХС сигналов  $\beta$ -углеродных атомов винильной группы в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  [ 89 ]. Зависимости  $\lg K_p / K_o^{0,5}$  от  $\sigma_I$ ,  $E_{1/2}$  и  $\delta C_\beta$  для 1-винил-, 1-винил-5-метил- и 1-винил-5-аминотетразола носят линейный характер (рис. 5). Активность 1-винил-5-ациламинотетразола значительно ниже ожидаемой их данных корреляций, чему причиной являются упомянутые выше стерические затруднения на стадии роста цепи.

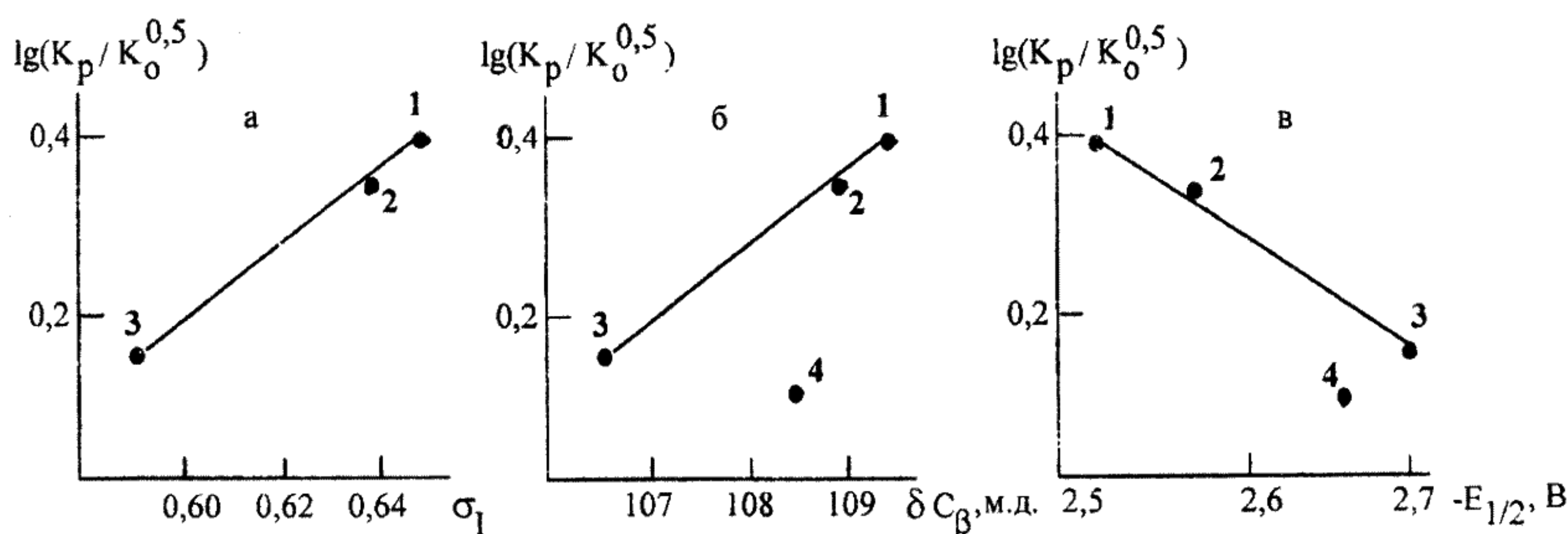


Рис. 5. Зависимость логарифма относительной константы скорости роста цепи при полимеризации N-винилтетразолов от индукционных констант тетразолильных заместителей ( а ), значений ХС  $\beta$ -углеродного атома винильной группы ( б ) и потенциалов полуволны восстановления винильной группы ( в ): 1-винилтетразол ( 1 ), 1-винил-5-метилтетразол ( 2 ), 1-винил-5-аминотетразол ( 3 ), 1-винил-5-ациламинотетразол ( 4 ). [ 89 ]



Оценивая склонность винилтетразолов к радикальной полимеризации, можно отметить, что их высокая полимеризационная активность не противоречит общепринятым представлениям об активирующем действии электроноакцепторных заместителей при винильной группе. По активности в радикальной полимеризации винилтетразолы стоят в одном ряду с метилакрилатом, акрилонитрилом, акриламидом. Однако в литературе существуют и другие мнения по поводу высокой полимеризационной способности винилтетразолов. В работах [ 132, 133 ] 1-метил-5-винил- и 2-метил-5-винилтетразолы с точки зрения химического строения рассматривают как близкие аналоги стирола. Тем не менее, при 40 °С величина  $K_p / K_0^{0,5}$  у 1-метил-5-винилтетразола в 25 раз [ 133 ], а у 2-метил-5-винилтетразола в 17,5 раз [ 132 ] выше, чем у стирола. Объяснение этому авторы [ 132 ] видят в существенном снижении скорости обрыва при полимеризации винилтетразолов, а в работе [ 74 ] в существовании конформационной поворотной изомерии у 2-метил-5-винилтетразола ( отсутствующей у стирола ), способствующей благоприятной ориентации винильной группы при акте роста цепи. Однако первое является экспериментально не доказанным фактом, и причин существенного различия в величинах  $K_0$  для стирола и винилтетразолов, исходя из строения не существует. Второе предположение не должно проявляться в случае 1-метил-5-винилтетразол, у которого проявление поворотной изомерии затруднено. Наиболее вероятной причиной повышенной активности винилтетразолов по сравнению со стиролом является большая электроноакцепторность тетразолильных заместителей при двойной связи, чем фенильного. А, как известно, при одинаковой степени сопряжения акцепторные заместители способствуют росту активности мономеров в гомополимеризации [ 129 ].

### 3.2. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ

Винильные производные тетразола относятся к полярным и в большинстве своем к водорастворимым мономерам, у которых боковые гетероциклические заместители при винильной группе содержат атомы азота «пиррольного» и «пиридинового» типа. В зависимости от положения винильной группы в гетероцикле винилтетразолы проявляют свойства как ионизирующихся ( незамещенные С-винилтетразолы – 5-винил- и 5-изопропенилтетразолы ), так и неионогенных мономеров ( замещенные С-винил- и N-винилтетразолы ), вследствие своей слабой основности. Однако, даже, последние мономеры нельзя отнести к инертным по отношению к природе реакционной среды из-за наличия атомов азота с неподеленной электронной парой и ароматической  $\pi$ -системы гетероцикла. Это обуславливает существование различного рода взаимодействий между мономером и растворителем, что




сказывается на полимеризационной активности винилтетразолов. В литературе отмечены факты влияния самоассоциации молекул 1-винилтетразола и 1-метил-5-винил-тетразола в среде различных растворителей на полимеризационную активность мономеров [ 94, 133 ], эффекты ускоряющего действия воды [ 128, 134, 135 ] и некоторых низкомолекулярных добавок [ 136 ] на процессы полимеризации винилтетразолов. Существенное влияние природа полимеризационной среды влияет на молекулярно-массовые характеристики синтезируемых полимеров. Так, например, неоднократно отмечалось о резком увеличении молекулярных масс полимерных продуктов, полученных в системах, содержащих воду [ 84, 128, 134 ]. Именно варьирование природы растворителя является наиболее действенным подходом к управлению процессом полимеризации винилтетразолов, строением и свойствами получаемых полимерных продуктов.

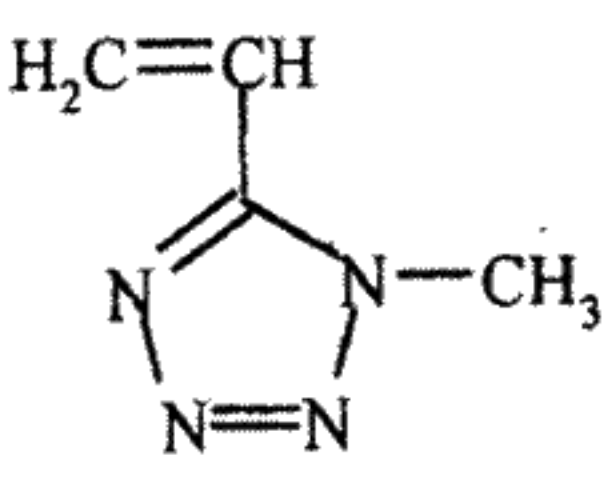
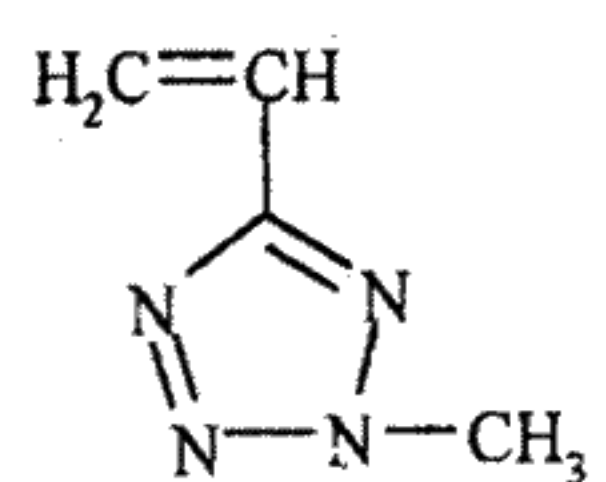
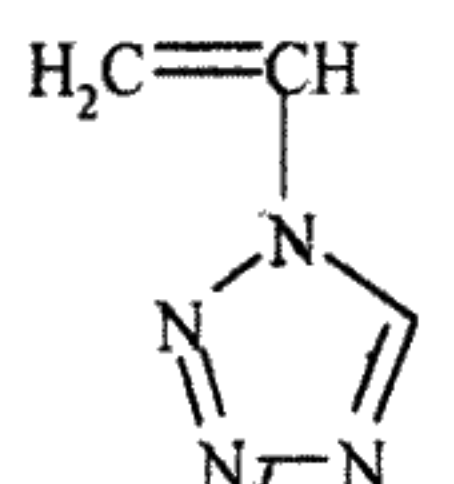
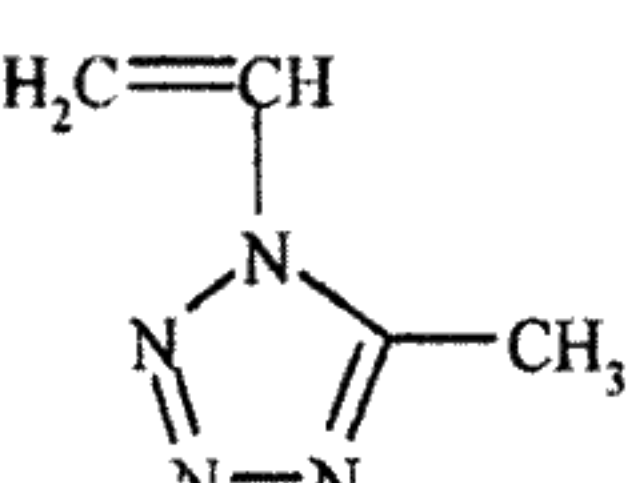
### 3.2.1. Влияние растворителя на кинетические параметры радикальной полимеризации винилтетразолов и молекулярно-массовые характеристики полимеров

Разнообразие условий кинетических исследований, приводимых в литературе разными авторами, позволяет проанализировать влияние среды на полимеризационную способность винильных производных тетразола. Данные табл. 15 подтверждают важную роль растворителя в процессе полимеризации как ионогенного мономера 5-винилтетразола, так и неионогенных С- и N-винилтетразолов.

Т а б л и ц а 15. Влияние природы растворителя на кинетические параметры полимеризации С- и N-винилтетразолов\* ( T = 60 °C )

Мономер	Растворитель	$E_{эф}$ , кДж/моль	$K_p / K_o^{0,5}$ , (л/моль с) <sup>0,5</sup>	$E_p - 0,5E_o$ , кДж/моль	Ссылки
<div> <math>H_2C=CH</math>   </div>	Уксусная кислота	-	0,65	-	[ 128 ]
	Ацетонитрил	74,8	0,67	16,7	[ 128 ]
	Этанол	83,3	0,90	19,4	[ 128 ]
	Вода	65,8	1,82	14,8	[ 128 ]



	В массе	-	0,69	20	[ 133 ]
	ДМФА	87,95	0,85	-	[ 134 ]
	ДМФА – Вода**	-	1,02	-	[ 134 ]
	Ацетонитрил	81,3	0,31	19,9	[ 40 ]
	ДМФА	82,3	0,46	-	[ 134 ]
	ДМФА – Вода**	85,1	0,75	-	[ 134 ]
	Вода	77,6	1,86	-	[ 40 ]
	Ацетонитрил	80,4	0,34	20,6	[ 128 ]
	Вода	90,9	2,54	23,9	[ 128 ]
	Ацетонитрил	81,8	0,21	21,3	[ 128 ]
	Вода	84,3	2,09	22,2	[ 128 ]

\*В органических растворителях использовали инициатор ДАК, в воде – ПА.

\*\* Содержание воды 9,2 моль/л [ 134 ].

Изменение активности мономера при переходе от полимеризации в массе к полимеризации в растворе и от одного растворителя к другому, во-многом, определяется строением мономера и природой растворителя. Так, например, в работе [ 132 ] показано, что активность ( выражаемая параметром  $K_p / K_o^{0.5}$  ) 2-метил-5-винилтетразола при полимеризации в массе и в хлороформе практически одинакова. В то же время, характеристические вязкости получаемых полимеров значительно снижаются по мере уменьшения начальной концентрации мономера в полимеризующейся системе. В работе [ 137 ] была предпринята попытка дать объяснение экстремальной зависимости приведенной скорости полимеризации 1-метил-5-винилтетразола в присутствии разных количеств воды с точки зрения изменения структуры водного раствора мономера. 1-Метил-5-винилтетразол полярное соединение, поэтому склонен образовывать самоассоциаты, что, по мнению авторов, не способствует реак-

ции полимеризации. Добавление воды к мономеру в количестве 0,1 – 0,5 мол. долей способствует распаду самоассоциатов молекул последнего и образованию гетероассоциатов с благоприятным для полимеризации расположением винильных групп молекул винилтетразола. Именно в этой области соотношений мономер : вода должен происходить рост приведенной скорости полимеризации 1-метил-5-винилтетразола. Дальнейшее увеличение содержания воды в системе приводит к разрушению гетероассоциатов и образованию самоассоциатов мономера и воды, что сопровождается падением скорости полимеризации. К сожалению, такой подход объяснения роли воды на процесс полимеризации является односторонним, поскольку не учитывает влияния воды на скорость инициирования реакции, которое может быть очень значительным, даже при использовании такого инертного инициатора, как ДАК. Более того, ни у авторов [ 137 ], ни в работах, на которые они ссылаются, отсутствует экспериментальное подтверждение предполагаемого изменения скорости полимеризации 1-метил-5-винилтетразола в присутствие воды. Данные табл. 15, наоборот, свидетельствуют о значительном активирующем действии воды на процесс полимеризации винилтетразолов. Добавление воды к ДМФА приводит к монотонному росту скорости полимеризации, возрастанию параметров  $K_p / K_o^{0,5}$  1-метил-5-винил- и 2-метил-5-винилтетразолов и вязкости образующихся полимеров [ 134, 135 ]. При полимеризации 1-винилтетразола и 2-метил-5-винилтетразола под действием ДАК в водно-ацетонитрильной среде резкий рост величин  $K_p / K_o^{0,5}$  отмечен при содержании воды в системе выше 0,8 об. долей ( рис. 6 ) [ 128 ].

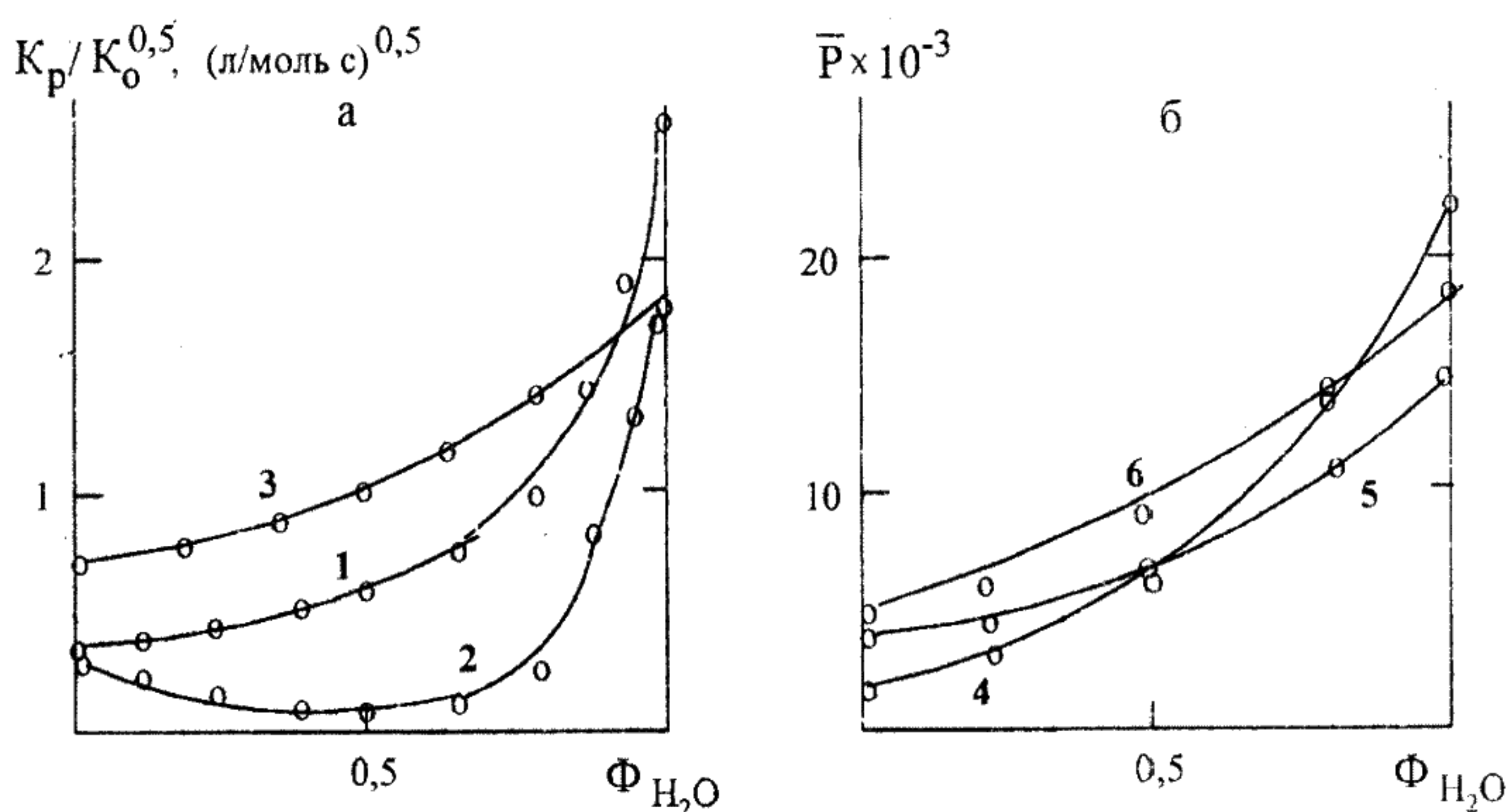


Рис. 6. Зависимость параметра  $K_p / K_o^{0,5}$  ( а ) процесса полимеризации 1-винил- ( 1 ), 2-метил-5-винил- ( 2 ) и 5-винилтетразола ( 3 ) при 60 °С и зависимость степени полимеризации ( б ) поли-1-винил- ( 4 ), поли-2-метил-5-винил- ( 5 ) и поли-5-винилтетразола ( 6 ) от состава смешанного растворителя ацетонитроил – вода [ 128 ]



В водной среде полимеризационная активность неионогенных 2-метил-5-винил-, 1-винил- и 1-винил-5-метилтетразолов, характеризуемая параметром  $K_p / K_o^{0,5}$ , возрастает соответственно в 6, 7,5 и 10 раз по сравнению с таковой в ацетонитриле ( табл. 15 ). Если в среде ацетонитрила активность указанных мономеров, как было отмечено в разделах 3.1.1 и 3.1.2, ниже чем у незамещенного 5-винилтетразола, что соответствует влиянию факторов строения на активность мономеров в радикальной полимеризации, то в воде параметры  $K_p / K_o^{0,5}$  N-винилтетразолов выше, чем у С-винилтетразола. Столь резкое возрастание полимеризационной способности неионогенных винилтетразолов в водной среде авторы данной работы видят в пониженном сродстве к воде данных соединений, а не в изменении электронной структуры молекул мономеров [ 40, 128 ]. Например, смешение 1-винилтетразола с водой сопровождается эндотермическим тепловым эффектом, составляющим 4,75 кДж/моль, что типично для растворения гидрофобных жидкостей в воде. Поэтому наиболее вероятной причиной увеличения параметра  $K_p / K_o^{0,5}$  является возрастание константы роста цепи вследствие повышения концентрации мономера в микроокружении активных центров растущих макрорадикалов за счет сорбции их клубками из водной среды гидрофобного мономера. Аналогичный эффект избирательной сорбции органического мономера полимерными клубками, приводящий к ускорению полимеризации неоднократно отмечался для ряда водорастворимых мономеров [ 138, 139 ], и носит название мицеллярного катализа [ 140 ]. В водной среде в несколько раз возрастают и молекулярные массы образующихся поливинилтетразолов ( табл. 10, рис.6 ).

Отдельного разговора заслуживает вопрос влияния природы растворителя на радикальную полимеризацию ионизирующегося мономера – 5-винилтетразола. Многочисленные исследования свидетельствуют, что, именно, на полимеризацию такого типа мономеров реакционная среда оказывает наибольшее влияние. Из табл. 15 видно, что полимеризационная способность 5-винилтетразола возрастает с увеличением сольватирующих свойств растворителя, достигая максимального значения в водной среде. Несколько низкая, по сравнению с ожидаемой, величина  $K_p / K_o^{0,5}$  при полимеризации винилтетразола в уксусной кислоте объясняется пониженным сродством между растворителем и мономером. Растворение 5-винилтетразола в уксусной кислоте характеризуется небольшим отрицательным значением энтальпии, равным – 0,5 кДж/моль, в то время, как при растворении в этаноле и в воде эта величина равна соответственно – 4,5 и – 9,3 кДж/моль [ 40 ]. Таким образом, уксусная кислота ведет себя по отношению к 5-винилтетразолу как инертный растворитель, подобно ацетонитрилу. Отсюда и одинаковая активность мономера при полимеризации в данных растворителях. В смешанных водно-ацетонитрильных смесях полимеризация 5-винилтетразола характеризуется монотонным возрастанием значений параметра  $K_p / K_o^{0,5}$  и характеристических вязкостей образующихся полимерных продуктов по мере увеличения содержания воды в смеси ( рис. 6 ).



Влияние среды на процесс полимеризации 5-винилтетразола обнаруживается при переходе от ацетонитрила к водным растворам, что проявляется, в частности, в различной зависимости параметра  $K_{эф} = W / [M_0]$  и скорости инициирования от концентрации мономера (рис. 7) [128]. При полимери-

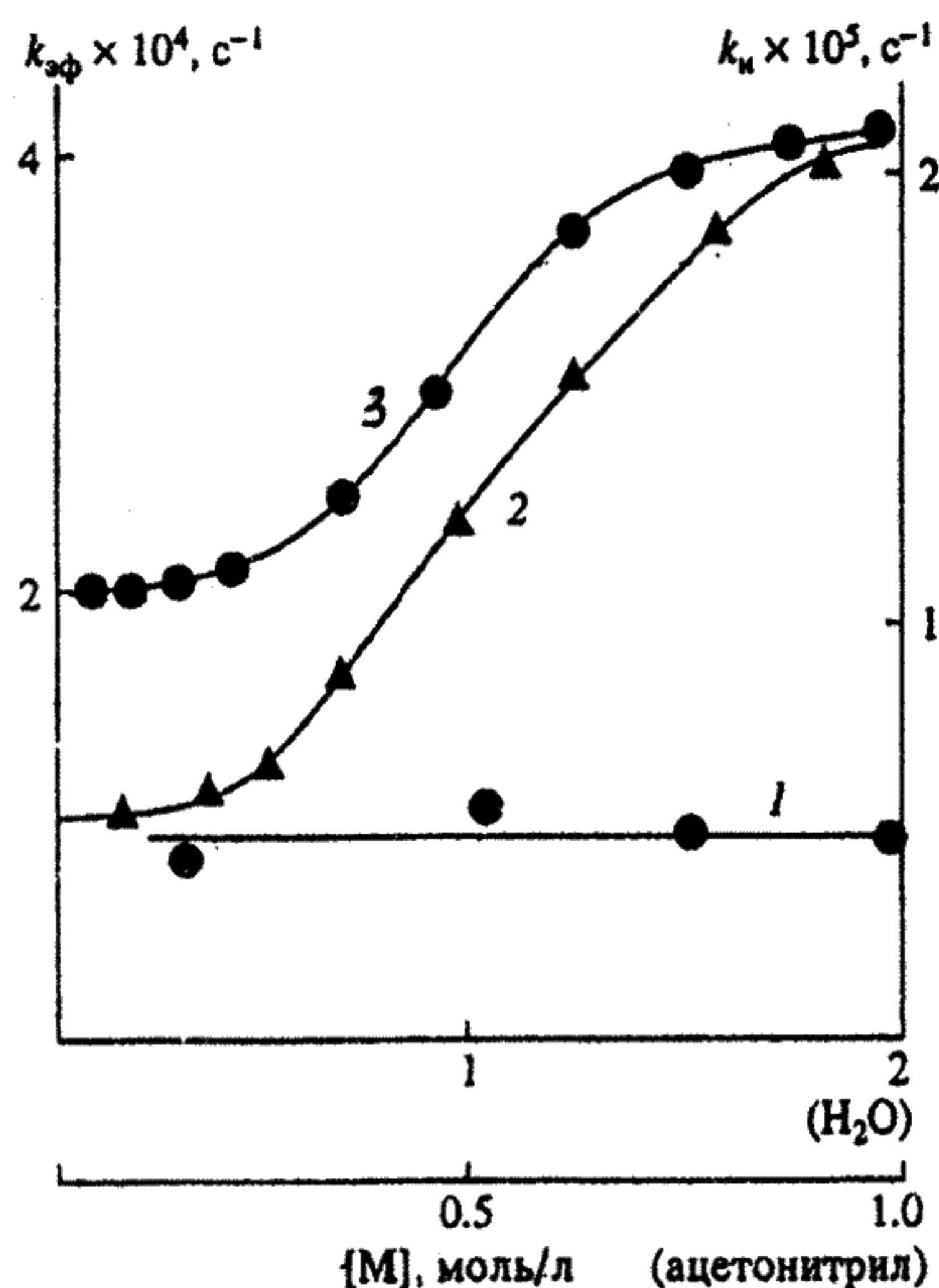


Рис. 7. Зависимость  $K_{эф}$  от концентрации 5-винилтетразола в ацетонитриле (1) и в воде (2) и зависимость параметра  $K_i$  от концентрации 5-винилтетразола в воде (3) [128]

зации 5-винилтетразола в ацетонитриле константа скорости инициирования  $K_i$  и  $K_{эф}$  не зависят от исходного содержания мономера, тогда как при полимеризации под действием ПА в водном растворе выявлена четкая связь указанных констант с концентрацией мономера. Более того, в зависимости от концентрационного интервала меняется вид формального кинетического выражения для скорости полимеризации и энергетические параметры реакции. Только при начальных концентрациях 5-винилтетразола менее 0,3 моль/л соблюдается классическое выражение :

$$W = K [M] [I]^{0,5} \quad [128],$$

и эффективная энергия активации процесса полимеризации составляет величину, приведенную в табл. 15. Увеличение начальных концентраций мономера в интервале 0,5 – 2,0 моль/л сопровождается возрастанием значений  $K_i$  и  $K_{эф}$ . Формальный порядок скорости реакции по мономеру в этой области становится больше единицы, порядок по инициатору понижается до 0,26, а эффективная энергия активации полимеризации составляет 49,3 кДж/моль [141]. В этой области концентраций мономера имеет место окислительно-восстановительное инициирование с участием 5-винилтетразола, о чем пойдет речь в разделе 3.3.



5-Винилтетразол является ионизирующимся мономером и проявляет свойства слабой кислоты, поэтому его полимеризационная способность зависит и от pH среды, что подтверждается изображенной на рис. 8 зависимостью приведенной скорости полимеризации 5-винилтетразола от значений pH.

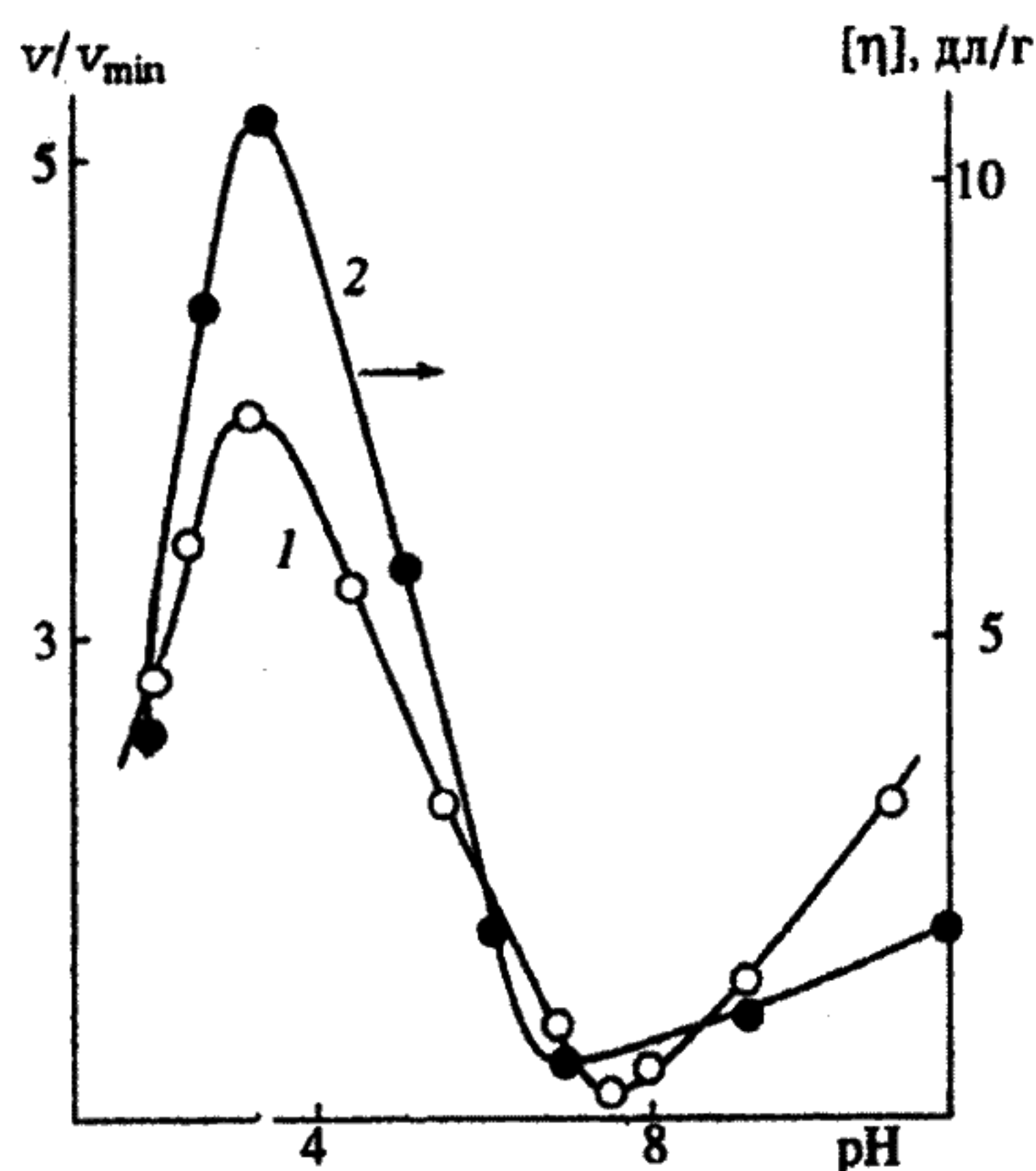


Рис. 8. Зависимость приведенной скорости (1) при полимеризации 5-винилтетразола и  $[\eta]$  образующихся полимеров (2) от pH водной полимеризационной среды.

$V_{\min} = 0,13 \times 10^{-4}$  моль/л с,  $[M]$  и  $[I]$  составляют  $0,25$  и  $10^{-3}$  моль/л соответственно [141]

Максимальные значения скорости реакции и молекулярных масс образующихся полимеров достигаются при величине pH, обусловленной собственной диссоциацией мономера, а минимальные значения скорости и молекулярных масс проявляются при pH, близком к точке полной нейтрализации N-H кислоты. Подобная симбатная зависимость кинетических и молекулярно-массовых характеристик от pH характерна и для ненасыщенных карбоновых кислот, и определяется изменением электронного состояния полимеризующихся мономеров по мере ионизации [142].

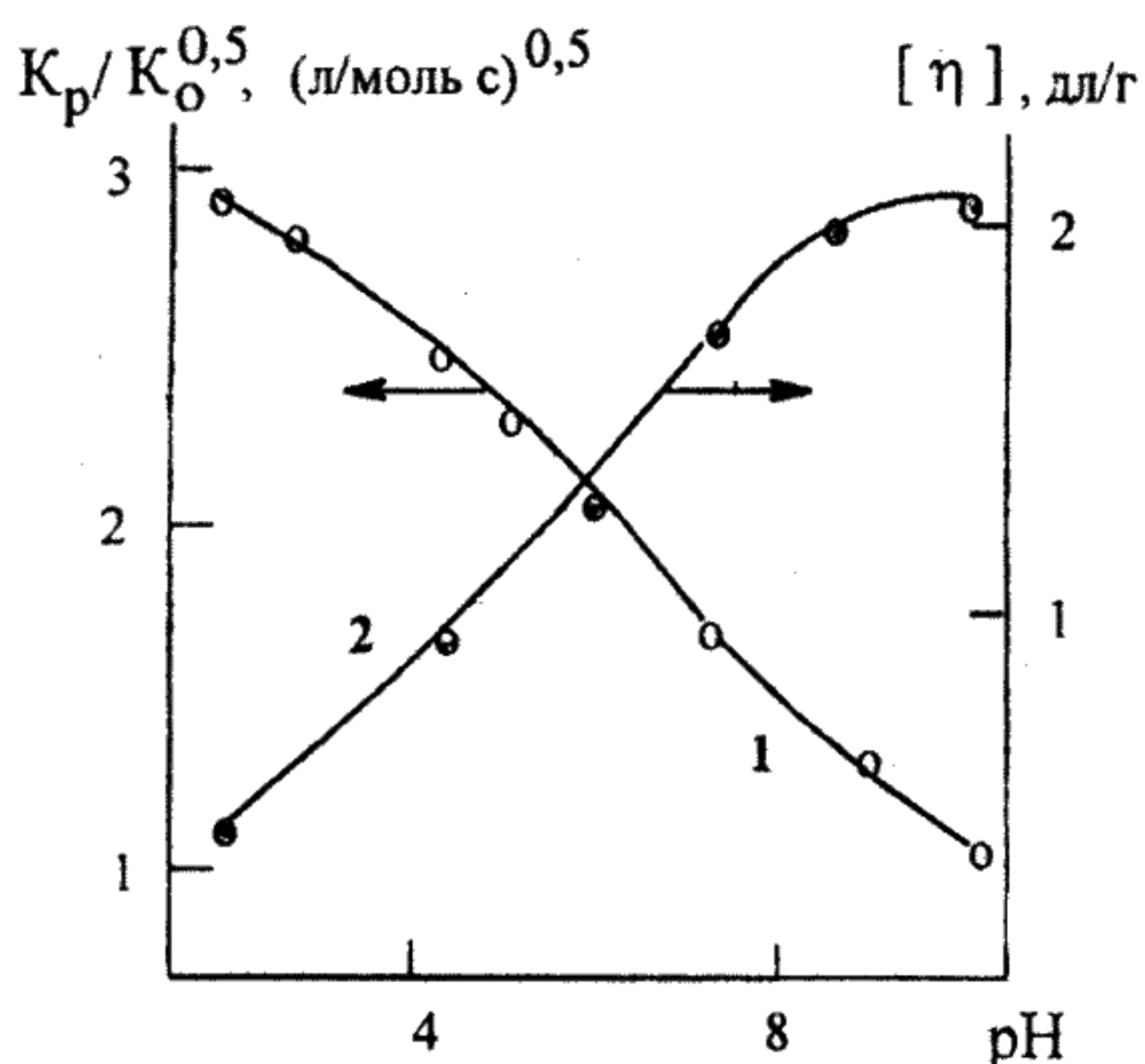


Рис. 9. Зависимость параметра  $K_p/K_o^{0.5}$  (1) и  $[\eta]$  (2) синтезируемых полимеров при полимеризации 1-винил-5-аминотетразола в воде при  $60^\circ\text{C}$  от pH реакционной среды

Среди N-винилтетразолов чувствительностью к изменению рН среды отличается полимеризация 1-винил-5-аминотетразола, что, вероятно, связано с повышением основных свойств тетразольного цикла при введении аминогруппы, т.е. способностью к протонированию в кислых средах. Это проявляется в увеличении значений параметра  $K_p / K_0^{0,5}$  с понижением рН среды ( рис. 9 ). В противоположность активности характеристические вязкости образующихся полимеров увеличиваются от рН. Синтезированные при  $pH > 11$  полимеры теряют растворимость [ 40 ].

На процесс полимеризации винилтетразолов оказывают влияние и добавки некоторых низкомолекулярных солей, например, роданида натрия [ 136 ].

Т а б л и ц а 16. Полимеризация винилтетразолов в водных растворах роданида натрия ( [ДАК]=0,25 моль %, Т = 65 °С ) [ 136 ]

Мономер	Концентрация раствора соли, %	Выход полимера, %	[ $\eta$ ]*, дл/г
1-Винилтетразол	50	38,0	4,15
	60	53,7	4,96
	70	93,0	
1-Винил-5-метилтетразол	40	49,8	3,25
	50	57,3	3,45
	60	76,6	3,80
2-Метил-5-винилтетразол	40	68,6	2,76
	50	78,7	2,84
	60	86,1	3,11

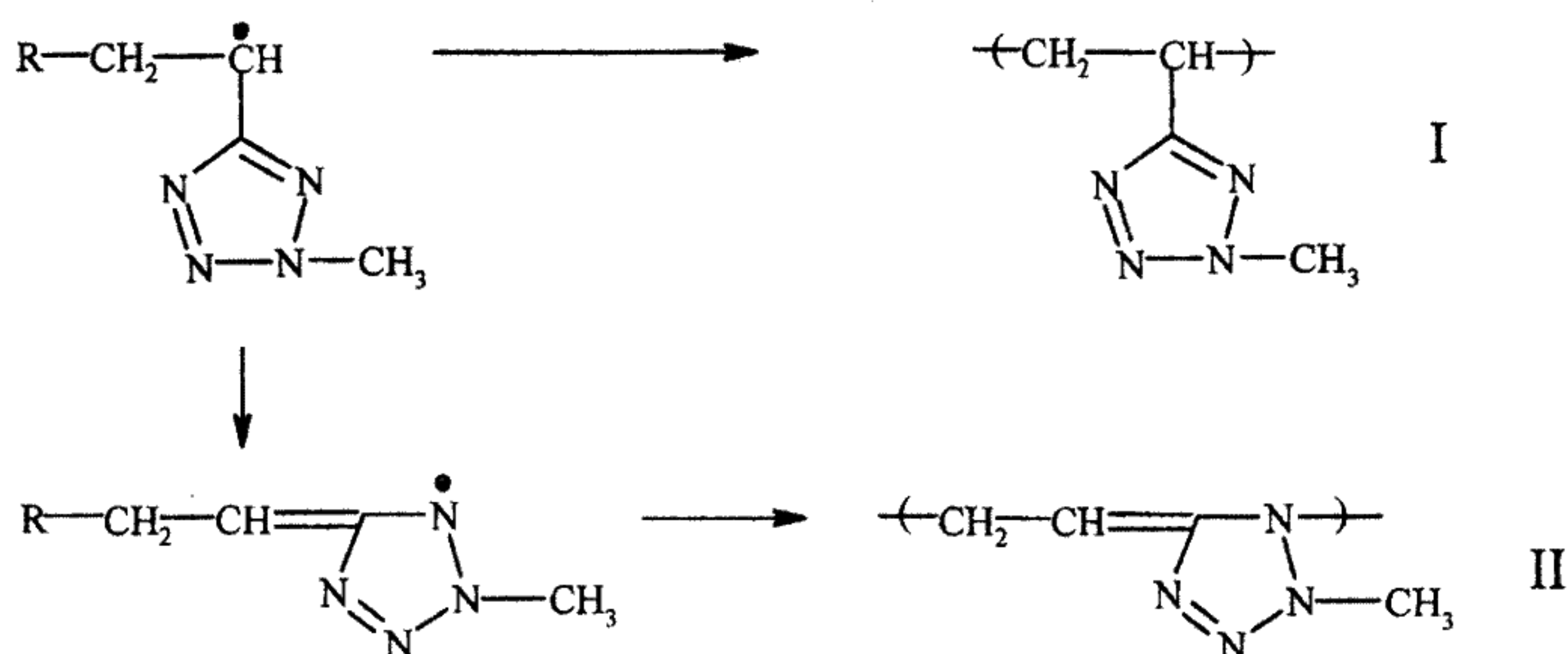
\* Характеристические вязкости полимеров 1-винил- и 1-винил-5-метилтетразолов определены в 50%-ном водном растворе роданида натрия, а полимера 2-метил-5-винилтетразола в ДМФА при 20 °С.

Использование водных растворов указанной соли в качестве реакционной среды позволяет получать полимерные продукты на основе 1-винил-, 1-винил-5-метил- и 2-метил-5-винилтетразолов значительно более высокомолекулярные ( табл. 16 ), чем синтезированные в массе или органических растворителях ( табл. 10 ).

Природа полимеризационной среды сказывается и на структуре образующихся продуктов. По данным работы [ 125 ] 2-Метил-5-винилтетразол в ус-



ловиях радикального инициирования способен полимеризоваться по изомеризационному механизму с синхронным раскрытием C=C связи винильной группы и C=N связи тетразольного цикла с образованием связи C=C в главной полимерной цепи.



Повышение полярности растворителя приводит к преимущественному образованию формы I, понижение полярности среды способствует увеличению в конечном полимерном продукте доли формы II [ 125 ]. Однако свои выводы исследователи строили исключительно на данных ИК-спектроскопии по области поглощения весьма сложной в интерпритации. Авторам данной работы не удалось обнаружить в собственных образцах поли-2-метил-5-винилтетразола, полученных в различных условиях, сколько-нибудь заметного присутствия структуры II ни методами ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии, ни из данных по изучению конформационных характеристик полимеров [ 40 ].

Таким образом винилтетразолы относятся к тем мономерам, для которых варьированием природы реакционной среды можно в значительной степени управлять как процессом полимеризации, так и молекулярно-массовыми характеристиками синтезируемых полимеров.

### 3.2.2. Влияние природы растворителя на тепловые эффекты радикальной полимеризации винилтетразолов

Теплоты полимеризации таких мономеров, как винилтетразолы, склонных к различного рода межмолекулярным взаимодействиям, существенно зависят от их строения и природы полимеризационной среды. Например, тепловой эффект полимеризации в массе двух изомеров – 1-метил-5-винил- и 2-метил-5-винилтетразолов – отличается на 20 кДж/моль [ 132, 133 ]. Большая полярность первого изомера обуславливает большую склонность его молекул к самоассоциации, что проявляется в меньшей по величине теплоте полимеризации. Проведение полимеризации изомеров в среде инертных растворителей приводит к возрастанию теплоты реакции с участием 1-метильного изомера



[ 133 ] (что связано с разрушением самоассоциатов мономера) и снижению теплового эффекта полимеризации 2-метильного изомера [ 132 ]. Последний факт, помимо классического объяснения, имеет еще одну интерпретацию с точки зрения конформационного состояния молекул 2-метил-5-винилтетразола в различных средах. Авторы работы [ 74 ] полагают, что при полимеризации в массе мономера в актах роста цепи участвует преимущественно молекулы высокоэнергетического конформера. По мере разбавления мономера растворителем равновесие сдвигается в сторону существования низкоэнергетического конформера, который и участвует в полимеризации. Потому радикальная полимеризация 2-метил-5-винилтетразола в растворителе, где содержание низкоэнергетического конформера выше, характеризуется меньшим тепловыделением.

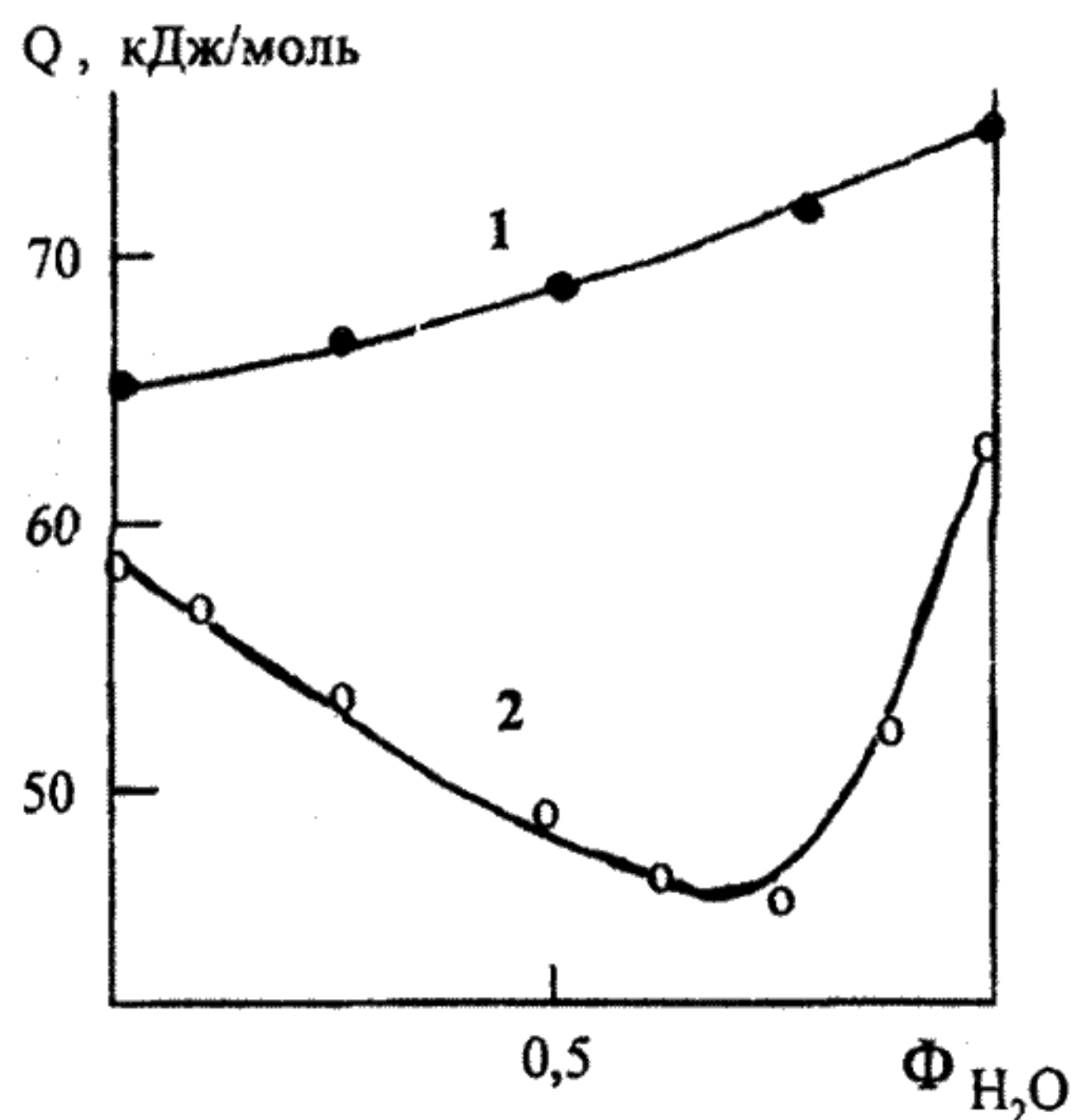
Зависимость теплоты полимеризации от структурных факторов и условий проведения реакции отмечена и у других винильных производных тетразолов. Так, например, теплоты полимеризации 5-винил-, 5-изопропенил- и 1-винил-5-аминотетразолов в ДМФА существенно ниже таковых значений для 1-винил- и 1-винил-5-метилтетразолов ( табл. 17 ), что объясняется повышенной способностью первых мономеров к сольватации молекулами растворителя за счет образования водородных связей. Проявление стерических затруднений в акте роста цепи при замене  $\alpha$  атома водорода в винильной группе на метильный радикал приводит к снижению теплоты полимеризации 5-изопропенилтетразола по сравнению с данным параметром у 5-винилтетразола на 10 кДж/моль. Замена ДМФА, обеспечивающего гомогенное протекание полимеризации винилтетразолов, на ацетонитрил или воду (растворители, в которых полимеризация протекает с выпадением полимера) приводит к понижению общей теплоты полимеризации как неионогенного 1-винилтетразола, так и ионизирующегося мономера - 5-винилтетразола. В ацетонитриле величина тепловыделения полимеризации 5-винилтетразола уменьшается симбатно начальной концентрации мономера. Подобная тенденция характерна для полимеризации виниловых мономеров в инертных растворителях и отмечена выше для 2-метил-5-винилтетразола. В водных же растворах, где растворитель не является инертным по отношению к мономеру, проявляется антибатность изменения концентрации мономера и величины теплоты полимеризации 5-винилтетразола. Выше отмечалось проявление сильного межмолекулярного взаимодействия между указанным мономером и водой. Поэтому в ходе полимеризации эндотермический эффект разрушения Н-связей мономер – растворитель не компенсируется в полной мере образованием достаточного количества Н-комплексов растворителя со звеньями полимера, вследствие выделения его в отдельную фазу. Чем больше концентрация 5-винилтетразола в воде, тем большая часть затрат энергии на разрушение комплексов мономер – растворитель не компенсируется, тем ниже суммарное тепловыделение при полимеризации.



**Т а б л и ц а 17. Тепловые эффекты ( Q ) полимеризации винилтетразолов  
при 60 °С [ 40 ]**

Мономер ( концентрация )	Растворитель	Q , кДж/моль
1-Винилтетразол	ДМФА	92,1
	Вода	74,6
	Ацетонитрил	65,8
1-Винил-5-метилтетразол	ДМФА	94,4
1-Винил-5-аминотетразол	ДМФА	77,9
5-Изопропенилтетразол	ДМФА	63,8
5-Винилтетразол ( 2,0 моль/л ) ( 1,0 моль/л ) ( 0,5 моль/л ) ( 2,0 моль/л ) ( 1,0 моль/л ) ( 0,5 моль/л )	ДМФА	74,1
	Вода	58,0
	Вода	62,6
	Вода	72,7
	Ацетонитрил	66,2
	Ацетонитрил	58,0
	Ацетонитрил	48,2

При полимеризации 5-винилтетразола в водно-ацетонитрильной среде обнаружена экстремальная зависимость теплоты реакции от соотношения ком-



**Рис. 10. Зависимость теплоты полимеризации 1-винил- ( 1 ) и 5-винилтетразола ( 2 ) от состава смешанного растворителя ацетонитрил – вода при 60 °С и [M] = 1,0 моль/л. [ 40 ]**

понентов смешанного растворителя с минимумом тепловыделения при объемной доли воды равной 0,8 ( рис. 10 ). Следует отметить, что, именно, такое соотношение жидкостей является, по данным вискозиметрии, наилуч-



шим растворителем по отношению к поли-5-винилтетразолу [ 143 ]. Можно было ожидать, что при максимально развернутой конформации макромолекул полимера в большей степени должна проявляться сольватация полимера растворителем, а подобный эффект, как правило, способствует повышению теплот полимеризации. Вероятно, наблюдаемое экспериментально, снижение теплового эффекта полимеризации при улучшении качества растворителя связано с нарушением и перестройкой структуры воды под действием ацетонитрила и образующегося в ходе реакции полимера, и связанные с этим процессом эндотермические эффекты.

Влияние фазового состояния полимеризующейся системы на тепловой эффект реакции особенно ярко проявляется при спонтанной полимеризации 5-винилтетразола в воде при различных температурах ( о самой спонтанной полимеризации речь пойдет ниже ). Вода не является растворителем для поли-5-винилтетразола, поэтому в условиях радикального инициирования в ходе полимеризации 5-винилтетразола в водной среде образующийся полимер выделяется в отдельную фазу не зависимо от температуры реакции. При спонтанной, в отсутствие каких-либо инициаторов, полимеризации указанного мономера в воде при 60 °С система остается гомогенной в ходе всего процесса реакции. В этих условиях тепловой эффект реакции имеет необычайно низкое значение равное  $25,3 \pm 2,4$  кДж/моль [ 40 ]. Понижение температуры проведения полимеризации до 50 °С приводит к тому, что при конверсии 8% проявляется нарушение гомогенности реакционной среды: полимер выпадает из раствора. Изменение фазового состояния системы сопровождается резким увеличением скорости тепловыделения ( рис. 11 ) и суммарной теплоты полимеризации. При температуре реакции 40 °С выпадение полимера и резкое увеличение скорости тепловыделения происходит уже при конверсии 4%. Понижение температуры реакции еще на 10 °С приводит к тому, что спонтанная полимеризация 5-винилтетразола в воде протекает гетерогенно от начала и до конца, и, определяемая при этом, теплота полимеризации составила величину равную  $77,5 \pm 1,5$  кДж/моль. Это соизмеримо с теплотой инициируемой полимеризации 5-винилтетразола в воде. Следует отметить, что независимыми кинетическими методами было установлено, что резкое увеличение скорости тепловыделения не вызвано резким возрастанием скорости образования полимера.

Что же тогда является причиной «потери» тепла в процессе гомогенной полимеризации мономера в воде? Наиболее вероятной причиной является специфическая сольватация макромолекул полимера водой. Поли-5-винилтетразол не растворим в воде, поэтому существование однофазной системы полимер – вода отмечено только в условиях спонтанной полимеризации 5-винилтетразола при температурах выше 60 °С. Вероятно, медленное накопление полимера в системе ( в отличие от инициируемой полимеризации данного мономера ) способствует «встраиванию» макромолекулярных цепей в систему водородных связей воды. Причем сольватация полимера водой в этом



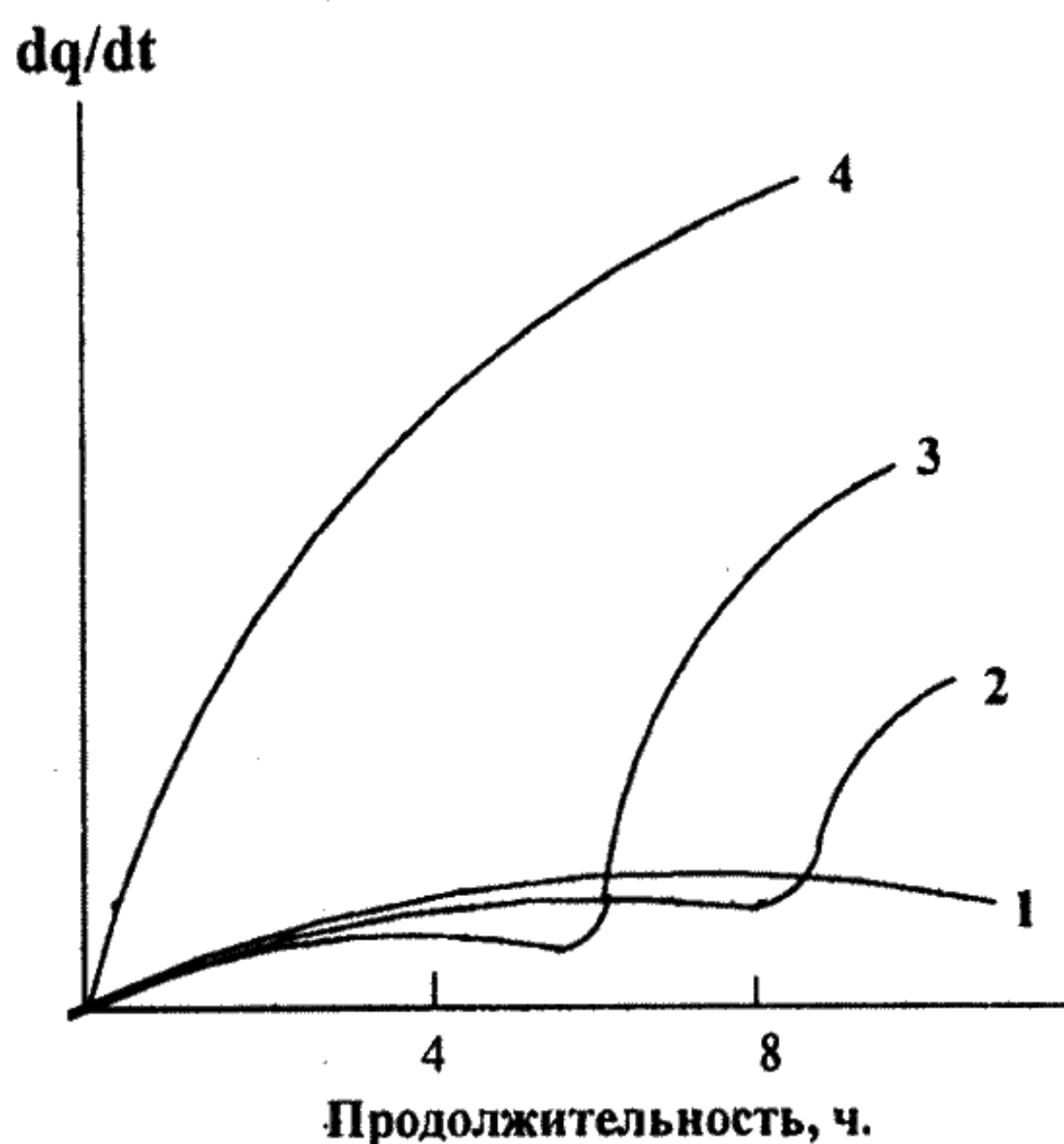


Рис.11. Зависимость скорости тепловыделения при спонтанной полимеризации 5-винилтетразола от продолжительности реакции: 60 °C (1), 50 °C (2), 40 °C (3), 30 °C (4)

случае осуществляется как по гидрофильным тетразольным фрагментам, так и по гидрофобной углеводородной части макромолекул. Поддержание такого однофазного неравновесного состояния полимеризующейся системы, вероятно, требует энергетических затрат (растворение большинства гидрофобных органических веществ в воде сопровождается эндотермическими эффектами [ 144 ] ), на что затрачивается часть теплоты, выделяющейся в процессе полимеризации мономера. Снижение температуры реакции равно, как и увеличение скорости образования полимера в присутствии инициаторов, вызывает изменение фазового состояния системы в ходе реакции. Полимер выпадает из раствора, и влияние эндотермического эффекта на поддержание полимера в растворенном состоянии на общую теплоту полимеризации 5-винилтетразола перестает сказываться. Фиксируемый при этом тепловой эффект реакции имеет величину, типичную для теплот полимеризации виниловых мономеров.

### 3.3. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИНИЦИАТОРА НА РАДИКАЛЬНУЮ ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ

Несмотря на широкий набор вещественных инициаторов, использованных различными исследователями, для осуществления полимеризации винильных производных тетразола, анализа их влияния на кинетику реакции и на свойства получаемых полимерных продуктов не проводилось. Более того, в большинстве опубликованных работ при обсуждении тех или иных кинетических эффектов, наблюдаемых в процессе полимеризации винилтетразолов, авторами совершенно игнорировался вклад стадии инициирования в обнаруженные эффекты. Очень часто константу скорости инициирования рассчитывали



не из собственных экспериментальных данных, а из справочных значений константы распада конкретного инициатора, принимая  $K_i$  постоянной, не зависимо от условий проведения полимеризации. Тем не менее, структура изучаемых мономеров предполагает возможность донорно-акцепторного взаимодействия с соединениями, содержащими перекисную -О-О- связь, и часто используемыми в качестве инициаторов радикальной полимеризации.

**3.3.1. Полимеризация 5-винилтетразола под действием пероксидных инициаторов**

В одной из ранних работ [ 121 ] было отмечено, что прививочная на целлюлозу полимеризация 1-метил-5-винил- и 2-метил-5-винилтетразолов, иницируемая  $H_2O_2$  , характеризуется необычайно низкими эффективными энергиями активации: 49,6 кДж/моль и 43,2 кДж/моль. Подобные значения энергий активации типичны для реакций полимеризации, протекающих в условиях окислительно-восстановительного инициирования. Как отмечено выше, при полимеризации 5-винилтетразола в воде под действием ПА проявляется зависимость  $K_i$  и  $E_{эф}$  от концентрации мономера [ 128 ] . Все это указывает, что в присутствие перекисных инициаторов, одним из участников стадии инициирования является тетразолсодержащий мономер. Как следовало ожидать, наиболее выраженный эффект взаимодействия с инициатором проявляется для 5-винилтетразола, молекулы которого содержат атомы азота с неподеленной электронной парой и протонодонорную N-H связь. И это не может не отразиться на полимеризационной способности данного мономера.

В табл. 18 сведены результаты кинетических исследований полимеризации 5-винилтетразола под действием различных инициаторов.

**Т а б л и ц а 18. Кинетические параметры полимеризации 5-винилтетразола в присутствии ДАК, ПБ и ПА [ 40, 145 ]**

Иници- атор	Раствори- тель	Т, °С	Кинетические порядки по		$E_{эф}$ , кДж/моль	$K_{эф} \times 10^4$ , л/моль с	$K_i \times 10^5$ , с <sup>-1</sup>
			[ М ]	[ I ]			
ДАК	Этанол	60	1,5	0,5	83,3	28,0	0,96
ПБ	Этанол	60	1,5	0,6	92,0	12,9	0,20
ПБ	Этанол	20	1,9	0,8	22,1	0,87	0,007
ПА	Вода	60	1,8	0,26	49,3	16,4	1,67
ПА	Вода	20	1,85	0,5	25,4	2,2	0,16



Полимеризация 5-винилтетразола в этаноле в присутствии ПБ и ДАК в интервале 50 – 70 °С протекает как стационарный процесс без индукционного периода с половинным порядком по инициатору и полуторным по мономеру [ 145 ]. Полимеризация под действием ПБ требует больших энергетических затрат и в тех же условиях протекает с меньшей скоростью, чем процесс в присутствии ДАК. Снижение общей скорости полимеризации при использовании пероксидного инициатора обусловлено более низкими значениями, чем в случае ДАК, значениями скоростей инициирования. Величина  $K_i$  при использовании ПБ в 5 раз ниже, чем для ДАК ( табл. 18 ). Такое соотношение констант инициирования под действием ПБ и ДАК характерно для полимеризации виниловых мономеров [ 129 ]. В условиях термического распада ПБ эффект влияния взаимодействия мономера с инициатором на кинетике полимеризации 5-винилтетразола не проявляется.

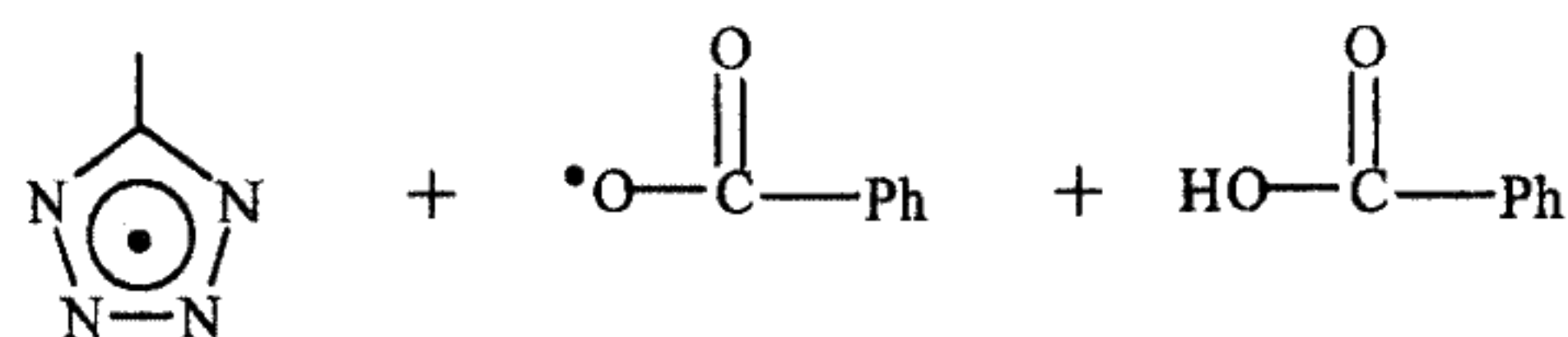
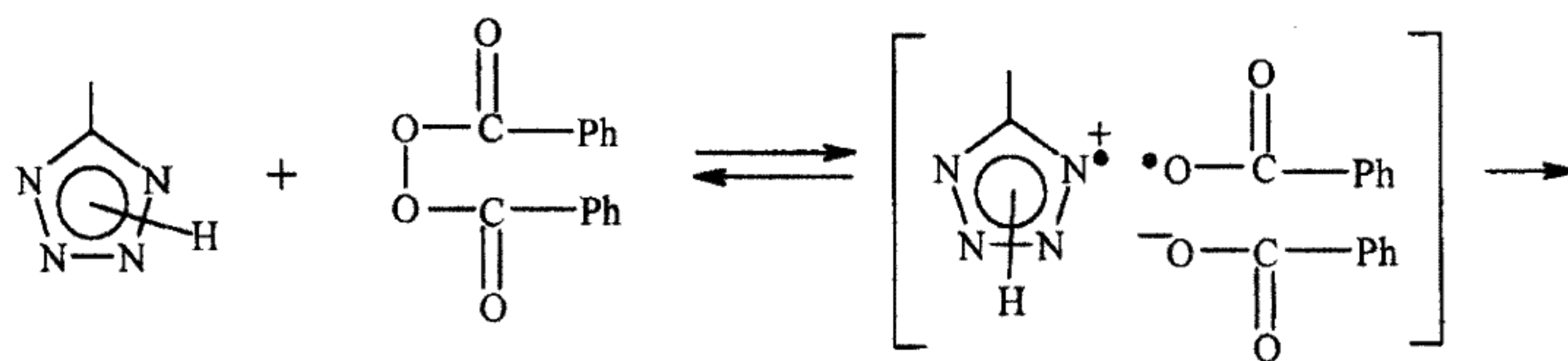
Иная картина наблюдается при полимеризации 5-винилтетразола в водной среде в интервале 50 – 70 °С в присутствии ПА в качестве инициатора. В области концентраций мономера 0,5 – 2 моль/л помимо отмеченной концентрационной зависимости  $K_i$  и  $K_{эф}$  полимеризация 5-винилтетразола характеризуется завышенным кинетическим порядком по мономеру и величиной  $E_{эф}$ , соизмеримой с энергиями активации реакций, иницируемых окислительно-восстановительными системами ( табл. 18 ). Найденная методом ингибирования величина  $K_i$  для полимеризации 5-винилтетразола под действием ПА выше аналогичных значений для ДАК и ПБ в 2 и 8 раз соответственно, что обеспечивает большие скорости реакции. Таким образом, полученные данные указывают на возможность взаимодействия мономера с ПА, которое сказывается на кинетике полимеризации 5-винилтетразола.

Однозначно о взаимодействии производного тетразола с пероксидными инициаторами свидетельствует факт существования для систем 5-винилтетразол – ПБ и 5-винилтетразол – ПА полимеризации винилового мономера при температурах, исключающих термическое разложение инициаторов. При этом низкотемпературная ( 10 – 30 °С ) полимеризация 5-винилтетразола в воде под действием ПА протекает с заметно более высокими скоростями, чем в присутствии ПБ, что обусловлено большей константой инициирования в системе 5-винилтетразол – ПА ( табл. 18 ). Это может свидетельствовать о том, что донорно-акцепторное взаимодействие производного тетразола с персульфатом, приводящее к образованию иницирующих полимеризацию радикалов, протекает легче, чем с органическим пероксидом. Радикальная природа инициирования низкотемпературной полимеризации 5-винилтетразола в присутствии ПА и ПБ и участие в данном процессе мономера было подтверждено методом ЭПР-спектроскопии с использованием стабильного радикала [ 40, 145 ].

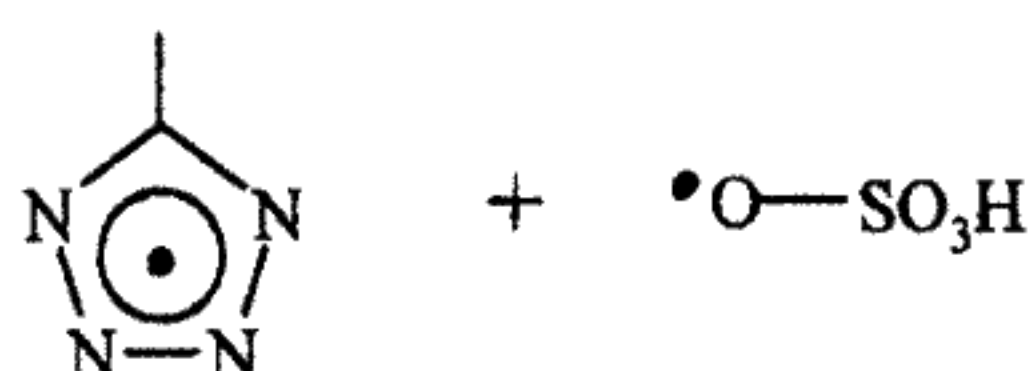
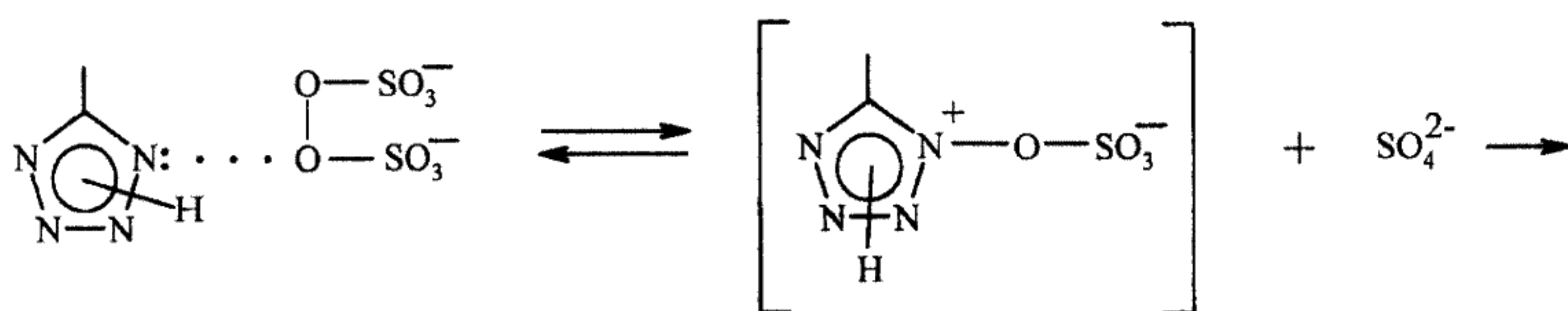
На основании анализа литературных данных по взаимодействию между азотсодержащими и пероксидными соединениями и полученного экспериментального материала был предложен механизм участия 5-винилтетразола в



стадии продуцирования радикалов, инициирующих полимеризацию мономера при пониженных температурах:



И



Производные тетразола – более слабые электронодоноры по сравнению с третичными аминами, поэтому 5-винилтетразол менее склонен к донорно-акцепторному взаимодействию с пероксидными соединениями, чем, например, алкиламины или N,N-диметиланилин. Но наличие кислого протона в тетразольном цикле способствует распаду образующихся комплексов с переносом заряда с образованием частиц радикальной природы, инициирующих полимеризацию 5-винилтетразола. Замена кислого протона в гетероцикле на метильный радикал ( равно, как использование N –винилтетразолов ) приводит к отсутствию полимеризации виниловых мономеров в присутствии ПА или ПБ в среде апротонных растворителей при комнатных температурах. Добавление же в эти системы воды вызывает полимеризацию как 2-метил-5-винилтетразола, так и 1-винилтетразола. Этот факт указывает на необходимое участие протона в реакции взаимодействия тетразолсодержащих соединений с ПА или с ПБ.

Таким образом, в присутствии пероксидных соединений, в отличие от ДАК, помимо инициированной термическим разложением инициатора, возможно протекание процесса полимеризации винилтетразолов, инициированного свободными радикалами, образующимися в результате донорно-акцепторного взаимодействия мономера с инициатором. В случае подобной



низкотемпературной полимеризации удастся синтезировать наиболее высокомолекулярные образцы поли-5-винилтетразола ( табл. 10 ).

### 3.3.2. Спонтанная полимеризация 5-винилтетразола

Самопроизвольная полимеризация виниловых мономеров редко привлекает внимание исследователей. Чаще это явление считается нежелательным и никогда не используется в препаративных целях для синтеза полимерных продуктов, чему причиной являются низкие скорости процесса, невоспроизводимость результатов и, часто, получение нерастворимых продуктов. Кроме того, возникают сложности в интерпретации механизма самопроизвольной полимеризации виниловых мономеров, поскольку причиной данного явления могут быть различные примеси перекисного характера, растворимый кислород и т.д. Поэтому в литературе можно найти весьма ограниченное количество публикаций, посвященных изучению процессов полимеризации виниловых соединений в отсутствие инициаторов. И, как правило, в таких процессах присутствует иницирующее начало, будь то, повышенная температура или механохимическое воздействие.

Особенностью 5-винилтетразола является способность самопроизвольно полимеризоваться в отсутствие инициаторов при комнатной температуре и ниже при растворении мономера в воде, этаноле, формамиде, ДМФА, ДМСО [ 146 ]. В таких растворителях, как ацетон, ацетонитрил спонтанная полимеризация мономера отсутствует. Реакция самопроизвольной полимеризации 5-винилтетразола характеризуется скоростями, соизмеримыми с таковыми для полимеризации многих виниловых мономеров, иницируемых радикальными инициаторами, высокой конверсией и воспроизводимостью результатов. Это позволяет сделать вывод о не случайном явлении, вызванном присутствием примесей, а о факте существования процесса, протекающего по определенному механизму и обусловленного особенностями строения 5-винилтетразола.

Скорость спонтанной полимеризации 5-винилтетразола и выход полимера зависят от природы растворителя и рН среды, достигая максимальных значений в водной среде при рН 4,3, обусловленном собственными кислотными свойствами мономера [ 147 ]. Зависимость скорости спонтанной полимеризации 5-винилтетразола в воде от концентрации мономера приведена на рис. 12. При концентрациях менее 1 моль/л самопроизвольной полимеризации мономера в интервале 20 – 70 °С не происходит и, только, при концентрациях 5-винилтетразола 2 моль/л и выше, реакция протекает с воспроизводимо определяемыми скоростями, логарифмическая зависимость которых при 60 °С от концентрации мономера имеет вид:

$$\lg W = ( - 5,79 \pm 0,05 ) + ( 1,90 \pm 0,11 ) \lg [ M ] .$$

Найденная из температурной зависимости эффективной константы скорости (  $1,13 \times 10^{-6}$  ( 50 °С ) ;  $1,49 \times 10^{-6}$  ( 60 °С ) ;  $1,98 \times 10^{-6}$  ( 70 °С ) л/моль·с )



значение эффективной энергии активации спонтанной полимеризации 5-винилтетразола 25,8 кДж/моль [ 40 ] объясняет протекание реакции при комнатных температурах и ниже.

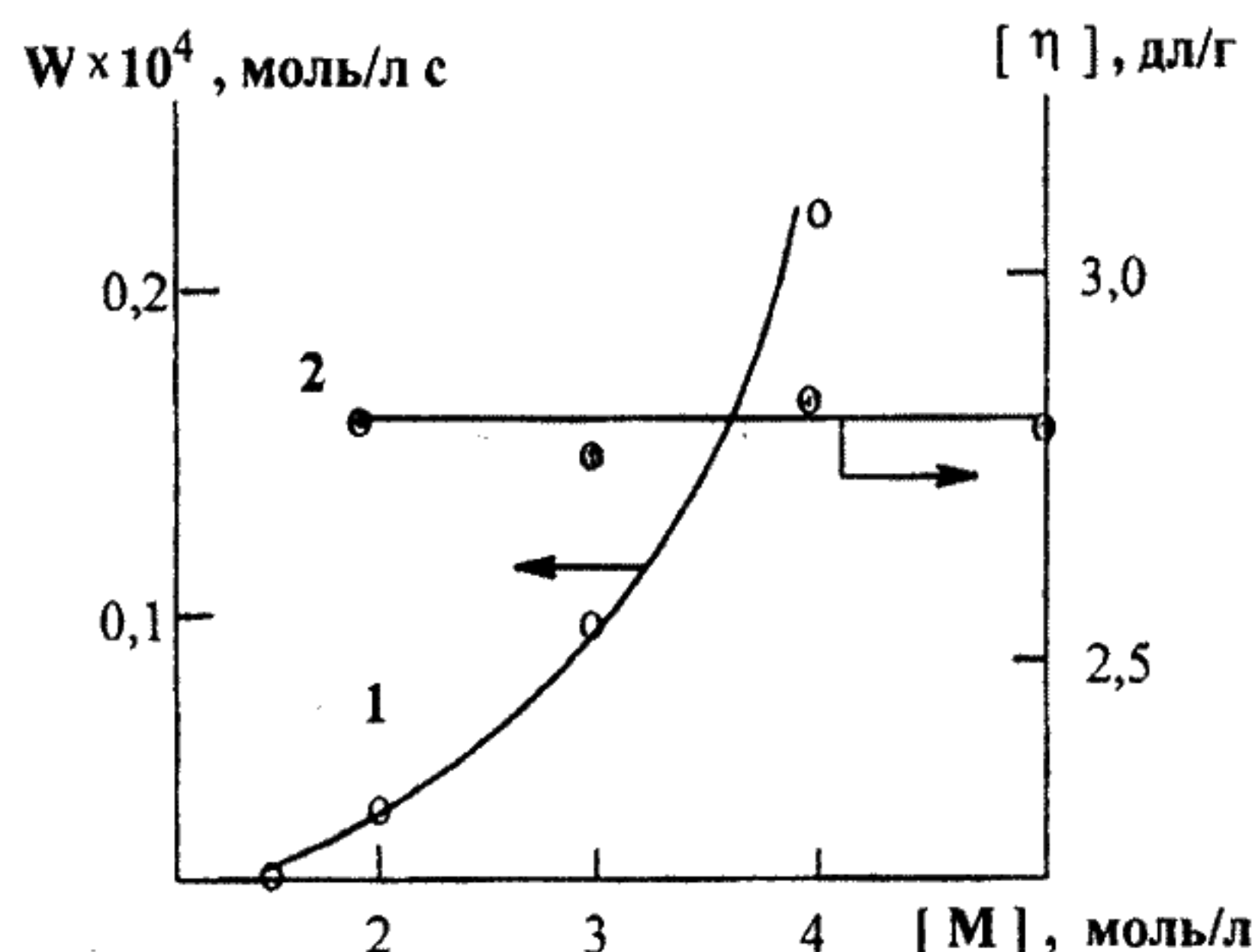


Рис. 12. Зависимость скорости спонтанной полимеризации 5-винилтетразола в воде при 60 °С ( 1 ) и характеристической вязкости получаемых полимеров ( 2 ) от начальной концентрации мономера. [ 40 ]

Молекулярные массы полимерных продуктов, синтезированных спонтанной полимеризацией 5-винилтетразола в водной среде, не зависят от начальных концентраций мономера в воде ( рис. 12 ) и соизмеримы с аналогичными величинами для образцов поли-5-винилтетразола, полученных инициированной полимеризацией.

Что является причиной полимеризации 5-винилтетразола в растворе в отсутствии инициаторов? Существует несколько экспериментально установленных фактов, позволивших предположить механизм инициирования реакции полимеризации.

1. Полимеризация протекает по кратной  $C=C$  связи винильной группы, не затрагивая тетразольного цикла.
2. Присутствие сильного ингибитора радикальных процессов полностью подавляет полимеризацию.
3. Кинетический порядок по мономеру, близкий к двум, предполагает непосредственное участие мономера в стадии инициирования.
4. Полимеризация имеет место при концентрациях 5-винилтетразола более 2 моль/л, т.е. когда возможно кислотно-основное взаимодействие гетероциклов в растворе.
5. Замена кислого протона в тетразольном цикле на метильный радикал исключает возможность спонтанной полимеризации винильного производного.

На основании этих фактов был предложен возможный механизм самоинициирования спонтанной полимеризации 5-винилтетразола, предполагающий образование активных центров через стадию кислотно-основного взаимодействия двух молекул мономера:





Таким образом, в системе появляются частицы, несущие избыток (доноры) и недостаток (акцепторы) электронной плотности. Квантовохимические расчеты энергий ВЗМО и НВМО, выполненные методом SNDO/S, выявили значительное понижение энергий этих орбиталей в катионе винилтетразолия и существенное повышение в винилтетразолат анионе по сравнению с нейтральной молекулой (табл. 19).

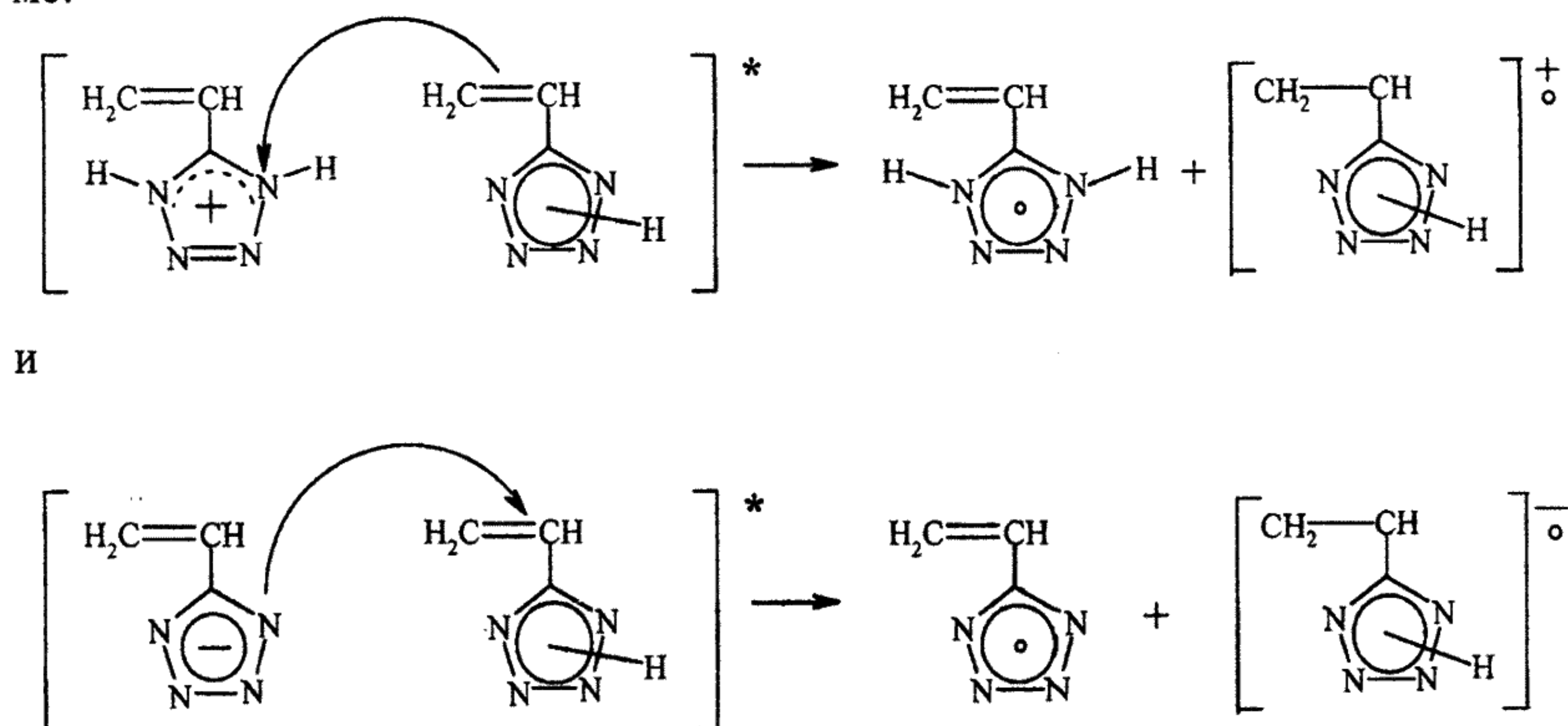
Т а б л и ц а 19. Результаты квантовохимических расчетов 5-винилтетразола и его катиона и аниона

Частица	Энергия ВЗМО (НВМО), эВ	Фрагментальный вклад в ВЗМО (НВМО), %	
		Винил-	Гетероцикл
	- 4,836 ( 2,862 )	23,33 ( 79,82 )	76,67 ( 20,18 )
	- 9,862 ( - 1,723 )	44,57 ( 16,73 )	55,43 ( 83,27 )
	- 13,871 ( - 7,614 )	65,04 ( 0,00 )	34,96 ( 100,00 )

Следовательно, появление ионизованных форм 5-винилтетразола может приводить к возникновению различного рода донорно-акцепторных взаимодействий вследствие сближения энергетических уровней занятой орбитали  $\pi$ -донора и вакантной орбитали  $\pi$ -акцептора. Можно предположить три варианта взаимодействия частиц с образованием КПЗ:

Катион (акцептор) – молекула 5-винилтетразола (донор);  
 Анион (донор) – молекула 5-винилтетразола (акцептор);  
 Катион (акцептор) – анион (донор).

Однако последняя реакция маловероятна вследствие незначительной концентрации ионизованных частиц и обратимости кислотно-основного взаимодействия. Учитывая, что НВМО катиона локализована на тетразольном цикле (табл. ), образование комплекса для первого случая, где в роли  $\pi$ -акцептора выступает катион, предполагает перенос электронной плотности на гетероцикл. Образование комплекса аниона с нейтральной молекулой мономера предполагает перенос электронной плотности на любую структурную группу молекулы 5-винилтетразола. Распад КПЗ может протекать согласно схеме:



с образованием радикалов, которые способны инициировать процесс радикальной полимеризации. Предполагаемая схема самоинициирования объясняет протекание процесса спонтанной полимеризации 5-винилтетразола в высокополярных растворителях, способствующих кислотно-основному взаимодействию молекул мономера с разделением зарядов, кинетический порядок по мономеру и радикальную природу реакции. Однако концентрация образующихся радикальных центров, способных инициировать полимеризацию невелика, что является причиной более низких, чем при вещественном инициировании, общих скоростей спонтанной полимеризации 5-винилтетразола при одинаковых прочих условиях.

Подводя итог анализу полимеризационной способности винильных производных тетразола можно с уверенностью отметить, что винилтетразолы являются одними из наиболее реакционных в радикальной полимеризации мономеров винилового ряда.



## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ

Сополимеризация, как и химическая модификация, является одним из способов изменения физико-химических, физико-механических, химических и других свойств полимеров, придавая им новые, порой не характерные для гомополимеров обоих сомономеров, свойства. В этом плане винильные производные тетразола являются благодатными объектами для синтеза новых полимерных материалов путем совместной полимеризации с другими виниловыми соединениями. Активность винилтетразолов в реакции сополимеризации позволяет легко варьировать составы, а, значит, и свойства получаемых полимерных продуктов. Кроме того, радикальная сополимеризация, как метод оценки реакционной способности виниловых соединений, экспериментально гораздо проще, кинетических исследований гомополимеризации. Все это способствовало появлению большого числа публикаций, посвященных совместной полимеризации с участием винилтетразолов. Табл. 20 служит тому подтверждением. К сожалению, неидентичность условий проведения реакции сополимеризации, расчета констант относительной реакционной активности не позволяют дать количественную оценку взаимосвязи строения винилтетразолов с их активностью. Но мы попытаемся на качественном уровне выявить некоторые закономерности, проявляемые винильными производными тетразола в реакции сополимеризации. Прежде всего, рассмотрим, какое место по реакционной активности данные мономеры занимают среди винилазолов, для которых определяющую роль в изменении полимеризационной способности отводят отлнчнню в количестве атомов азота в гетероцикле.

Анализ обширных ( часто противоречивых ) данных по совместной полимеризации винилазолов [ 56, 58, 59, 60 ] показал, что они проявляют пониженную активность при сополимеризации с такими стандартными сомономерами, как стирол и метилметакрилат ( ММА ). В то же время увеличение числа атомов азота в гетероцикле, приводящее к усилению  $\pi$ -акцепторного влияния азолильного заместителя на двойную связь винильной группы, сопровождается ростом активности винилазолов в реакции с макрорадикалом, оканчивающимся звеном стирола [ 58 ]. При сополимеризации с ММА прослеживается обратная тенденция [ 160 ]. Наибольшей корректностью в изучении взаимосвязи строения винилазолов с их активностью в сополимеризации отличаются работы [ 59, 60 ]. Для систем N-винилазолы – диэтиловый эфир малеиновой кислоты ( ДЭМК ) и N-винилазолы – 1-винилпирролидон ( ВПД ) было установлено, что при взаимодействии винилазолов с радикалом ДЭМК активность мономеров тем выше, чем больше полярность  $C=C$  связи и отрицательный заряд на  $\beta$ -углеродном атоме винильной группы винилазола.

**Т а б л и ц а 20. Константы сополимеризации винилтетразолов (  $M_1$  ) с другими  
виниловыми мономерами (  $M_2$  )**

$M_1$	$r_1$	$M_2$	$r_2$	Примечание	Ссылка
1	2	3	4	5	6
5-Винилтетразол	0.29±0.05	Акриловая кислота	0.67±0.11	ДМФА, ДАК, 60°C	161
	2.93±0.23	Винилацетат	0.07±0.03	ДМФА, ДАК, 60°C	162
	0.44±0.03	N-Винилпирролидон	0.30±0.07	ДМФА, ДАК, 60°C	152
	0.44±0.09	Малеиновая кислота	0.21±0.02	ДМФА, ДАК, 60°C	163
	0.61±0.18	2-Метил-5-винилтетразол	0.52±0.16	Ацетонитрил, ДАК 60°C	164
	0.31±0.02	Стирол	0.78±0.03	ДМФА, ДАК, 60°C	154
	0.36±0.04	Стирол	0.97±0.03	ДМФА, ДАК	50
5-Изопропенилтетразол	0.37±0.02	N-Винилпирролидон	0.27±0.05	ДМФА, ДАК, 60°C	163
	0.27±0.01	N-Винилпирролидон	0.10±0.02	Этанол, ДАК, 60°C	163
	3.60±0.50	N-Винилпирролидон	0.25±0.08	Вода (pH=2.3), ДАК, 60°C	163
	0.70±0.11	1-Винилтетразол	1.78±0.28	ДМФА, ДАК, 60°C	165
	0.90±0.07	Малеиновая кислота	0.13±0.06	ДМФА, ДАК, 60°C	163
	0.42±0.02	Стирол	0.45±0.04	ДМФА, ДАК, 60°C	163



1	2	3	4	5	6
1-Метил-5-винил-тетразол	0.99±0.04	Акрилонитрил	0.068±0.05	ДМФА, ДАК, 60°C	158
	2.12±0.07	Акрилонитрил	0.013±0.01	ДМФА, ДАК, 60°C	166
	0.98±0.06	Метилметакрилат	0.64±0.06	ДМФА, ДАК, 60°C	58
	1.36±0.06	2-Метил-5-винилтетразол	0.65±0.05	ДМФА, ДАК, 65°C	167
	0.50±0.07	2-Метил-5-винилтетразол	0.49±0.03	В массе, ДАК, 65°C	166
	0.57±0.07	Стирол	0.28±0.09	ДМФА, ДАК, 60°C	159
	0.86±0.02	Стирол	0.48±0.04	ДМФА, ДАК, 65°C	166
	0.18±0.03	Хлоропрен	2.94±0.5	Хлороформ, ДАК, 60°C	157
2-Метил-5-винилтетразол	0.22±0.01	Акрилонитрил	0.37±0.07	ДМФА, ДАК, 60°C	158
	2.39±0.20	Акрилонитрил	0.07±0.03	В массе, ДАК, 65°C	155
	2.18±0.18	Акрилонитрил	0.02±0.01	Водная эмульсия, Ох-Red, 40°C	155
	1.49±0.08	Бутилметакрилат	0.51±0.05	В массе, ДАК	168
	2.5	Винилацетат	0.1	Привитая СПМ, вода, Ох-Red	169
	23.0	Винилацетат	0.01	Хлороформ, ДАК, 65°C	91
	0.52±0.16	5-Винилтетразол	0.61±0.18	Ацетонитрил, ДАК 60°C	164
	0.76±0.07	5-Винилтетразол	0.49±0.03	ДМФА, ДАК, 65°C	50

1	2	3	4	5	6
	0.59±0.00	Гидроксиэтил метакрилат	0.54±0.03	В массе, ДАК, 65°C	155
	0.19±0.00	Глицидило- вый эфир мет- акриловой кислоты	1.04±0.06	Хлороформ, ДАК, 60°C	155
	0.60±0.00	Метакриловая кислота	1.00±0.12	Ацетон, ДАК, 60°C	155
	0.65±0.05	1-Метил-5-ви- нилтетразол	1.36±0.06	ДМФА, ДАК, 65°C	167
	0.49±0.03	1-Метил-5-ви- нилтетразол	0.50±0.07	В массе, ДАК, 65°C	166
	0.48	Метилметак- рилат	1.0	Хлороформ, ДАК, 65°C	91
	0.51±0.02	Метилметак- рилат	1.47±0.07	В массе, ДАК	168
	0.77	Стирол	1.18	Хлороформ, ДАК, 65°C	91
	0.64	Стирол	1.07	В массе, ДАК, 65°C	20
	0.08±0.02	Хлоропрен	10.76±0.8	Хлороформ, ДАК, 65°C	157
2-Этил-5-винил- тетразол	0.83	Стирол	1.04	В массе, ДАК, 65°C	20
2-изо-Пропил-5- винилтетразол	0.64	Стирол	0.99	В массе, ДАК, 65°C	20
	0.37	Метилмет- акрилат	1.01	В массе, ДАК, 65°C	20
2-трет-Бутил-5- винилтетразол	0.53	Стирол	1.12	В массе, ДАК, 65°C	20
	0.43	Метилмет- акрилат	1.05	В массе, ДАК, 65°C	20



1	2	3	4	5	6
1-Винилтетразол	0.34±0.01	Акрилонитрил	0.57±0.05	ДМФА, ДАК, 65°C	151
	0.23	N-Винилпирролидон	0.03	В массе, ДАК, 60°C	60
	9.55	Диэтиловый эфир малеиновой к-ты	0.19	В массе, ДАК, 60°C	60
	1.78±0.28	5-Изопропенилтетразол	0.70±0.11	Этанол, ДАК, 60°C	165
	0.29±0.01	Метилметакрилат	6.68±0.09	ДМФА, ДАК, 65°C	151
	0.20±0.02	Стирол	3.74±0.09	ДМФА, ДАК, 65°C	151
1-Винил-5-аминотетразол	0.95	Бутилметакрилат	1.04	ДМФА, ДАК	170
	1.24±0.10	Винилацетат	0.55±0.06	ДМФА, ДАК, 60°C	162
	0.15	N-Винилпирролидон	0.78	ДМФА, ДАК	170
	0.69±0.07	N-Винилпирролидон	0.51±0.05	ДМФА, ДАК, 60°C	152
	0.83±0.05	Малеиновая кислота	0.27±0.05	Вода, ПА, 60°C	163
	0.23	Метакриловая кислота	1.30	ДМФА, ДАК	170
	0.42±0.05	Стирол	1.20±0.05	ДМФА, ДАК, 60°C	153
2-Изопропенил-5-метилтетразол	0.72±0.09	Метилметакрилат	1.19±0.15	В массе, ДАК, 65°C	50
	0.32±0.01	Стирол	1.19±0.02	В массе, ДАК, 65°C	50

При взаимодействии с радикалом ВПД активность винилазолов, наоборот, растет с уменьшением полярности и  $q_p$ . Таким образом, при взаимодействии с акцепторными радикалами (ДЭМК, а также ММА) активность N-винилазолов снижается с увеличением числа атомов азота в гетероцикле. При взаимодействии с донорными радикалами (ВПД) активность N-винилазолов увеличивается с накоплением азота в цикле. Следовательно, N-винилтетразол в ряду винилазолов должен отличаться наименьшей активностью при сополимеризации с акцепторными мономерами и наибольшей с донорными. В обнаруженную закономерность не вписывается система N-винилазолы - стирол. Активность винилазолов в реакции с макрорадикалом, оканчивающимся звеном стирола, характеризуемая параметром  $1/r_2$ , меняется в ряду: 1-винил-имидазол ( $1/r_2 = 0,1$  [147]) < 1-винилтетразол ( $0,27$  [151]) < 1-винил-1,2,4-триазол ( $0,67$  [150]).

C-винилтетразолы активнее N-винильных производных в сополимеризации со стиролом и ММА (табл. 20), и их активность существенно зависит от наличия и местоположения заместителей в молекуле мономера. Введение метильного фрагмента в винильную группу или в первое положение гетероцикла C-винилтетразола приводит к тому, что 5-изопропенилтетразол в паре со стиролом обладает одинаковой с ним активностью, а 1-метил-5-винилтетразол превосходит по активности при совместной полимеризации и стирол, и ММА. 2-Метил-5-винилтетразол по отношению к радикалу стирола менее активен ( $1/r_2 = 0,84$  [91]), чем незамещенный 5-винилтетразол ( $1/r_2 = 1,28$  [154]). Причем размер алкильного радикала во 2-ом положении гетероцикла практически не сказывается на активности мономеров в реакции сополимеризации [20].

Долгое время интерес к тетразолсодержащим полимерам был обусловлен исключительно возможностью их использования в технике, благодаря их высокой энергоемкости. Однако тетразольный цикл, сочетающий одновременно несколько функциональных центров, обуславливает проявление полимерами многообразие свойств, которые могут иметь практическое применение. Очень часто эти свойства проявляются еще более ярко у сополимеров винил-тетразолов с другими виниловыми мономерами. Поэтому с точки зрения синтеза новых, представляющих практический интерес тетразолсодержащих полимерных материалов, реакция совместной полимеризации является наиболее перспективным направлением.



## ОБЛАСТИ ВОЗМОЖНОГО ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗОЛА

Несмотря на выявленное многообразие свойств, о возможности практического применения винилтетразолов и их полимерных производных имеется ограниченное количество работ. Остается неясным, находят ли такое применение эти соединения в настоящее время. Поэтому в данной главе мы рассмотрим области возможного использования винилтетразолов и их производных.

Винилтетразолы могут представлять интерес в качестве промежуточных веществ в органическом синтезе для получения практически ценных соединений. Такие исследования приведены в ряде работ, где на основе винилтетразолов получены бромгидрин- и эпокситетразолы [ 99 ], оксиэтилтетразол [ 16 ], производные азиридина [ 102 ], 5-тетразолил-бицикло [2,1,2]гептен и винилоксазол [ 18 ]. Найдены пути получения 5-йод и ртуть-замещенных винилтетразолов [ 44 ], показана возможность алкилирования 5-винилтетразола в электрофильных условиях [ 22 ]. На основе 5-хлорметил-1-винилтетразолов синтезированы различные функционально замещенные винилтетразолы с возможной биологической активностью [ 38 ]. Винилтетразолы с большой легкостью образуют комплексы с ионами металлов, в том числе с  $Ni^{2+}$  и  $Pd^{2+}$ , от которых можно ожидать проявление каталитической активности в реакциях гидрирования [ 106 ].

Наибольшей перспективой применения винильных производных тетразола является создание на их основе полимерных материалов с оригинальными свойствами. Учитывая высокие энергетические характеристики тетразола, наряду с относительно низкой чувствительностью к удару, трению, относительно высокой термостабильностью, малой токсичностью и большим газообразованием, полимеры и сополимеры на основе винилтетразолов в большинстве патентов рассматривались, как перспективные компоненты порохов, взрывчатых композиций и реактивных топлив [ 1, 11-17, 21 ]. Большинство работ подтверждается, что тетразолсодержащие полимеры при возможном использовании их в топливных системах выгодно отличаются от других полимерных аналогов повышенной энергоемкостью, хорошей совместимостью с компонентами композиций и более безопасны в обращении.

Между тем, в последние годы все большее внимание исследователей привлекают другие свойства полимеров на основе винилтетразолов. В патенте [ 171 ] тройные сополимеры 2-метил-5-винилтетразола с акриловой кислотой и ее эфирами предложены как компоненты резиновых композиций, обладающих высокими механическими свойствами. Имеется указание на получение на основе гидроксиэтиламмониевой соли поли-5-винилтетразола пленкообразующего вещества в косметических препаратах [ 172 ]. Соплимер 2-метил-5-винилтетразола с 1-винилпирролидоном, метилмет-



акрилатом и  $\beta,\omega$ -гексаметакрилоилолигоакрилатом предлагается для производства линз, корректирующих зрение [ 173 ]. Сообщается [ 174 ], что ацетат-целлюлозная композиция, содержащая поливинилтетразол, может быть использована для получения ультрафильтрационных мембран. Запатентован сополимер 2-метил-5-винилтетразола с N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлоридом как пленкообразующее вещество, обладающее полупроводниковыми и антистатическими свойствами [ 175 ]. С целью улучшения адсорбционных свойств хлопкового и целлюлозного волокон предложено использовать прививочную полимеризацию 2-метил-5-винилтетразола [ 176 ]. В работе [ 177 ] сообщается, что сополимер бутилакрилата с акрилонитрилом и 5-винилтетразолом может быть применен в качестве полимерного связующего рабочих слоев магнитных носителей информации и в качестве адгезивных материалов. Учитывая высокую комплексообразующую способность поливинилтетразолов по отношению к ионам тяжелых металлов в водных средах [ 40, 178, 179 ], можно ожидать создания на основе этих полимеров высокоэффективных сорбентов для решения экологических проблем или в технологиях выделения ценных металлов. На способности натриевой соли поли-5-винилтетразола под действием ионов  $\text{Cr}^{3+}$  образовывать гидрогелевые композиции разработана методика и получен патент на использование указанного полимера в качестве загущающего агента в водонаполненных взрывчатых композициях [ 180, 181 ].

Многообещающие результаты исследований физиологической активности тетразолсодержащих полимеров открывают перед этими соединениями перспективы в плане создания на их основе новых лекарственных препаратов.

Проявление незамещенными поли-С-винилтетразолами кислотных свойств и способности к интерполимерным реакциям с природными высокомолекулярными веществами обуславливает наличие у них антикоагулянтного действия на кровь [ 182, 183 ]. Антикоагулянтную активность можно существенно варьировать, комбинируя в полимерной цепи структурные фрагменты винилтетразолов и других сомономеров [ 184, 185 ]. Совершенно противоположным действием обладают четвертичные соли поливинилтетразолов, связывая в крови гепарин, тем самым, способствуя свертываемости крови [ 186 ]. По своей антигепариновой активности тетразолсодержащие поликатионы не уступают применяемым в медицинской практике препаратам. Полиэлектrolитная природа натриевой соли поли-5-винилтетразола обуславливает проявление данным полимером ярко выраженной противовоспалительной активности при асептическом воспалительном процессе, что выражается в ускорении заживления ран и подавлении формирования рубцов [ 187, 188 ].

Тетразолсодержащие полиэлектролиты проявляют выраженный, нередко превышающий стандартные показатели, иммуноадьювантный эффект по отношению к различным антигенам [ 184, 189-191 ]. В работах [ 192-195 ] предлагается использование гомо- и сополимеров поли-5-винил- и поли-5-



изопропенилтетразолов для создания антигенных диагностикумов, превосходящих по чувствительности используемые в практике методы.

Таким образом, широкий спектр практически ценных свойств полимеров на основе винилтетразолов позволяет надеяться на их реальное применение в различных областях деятельности человека. Немалую роль этому будет способствовать снижение себестоимости поливинилтетразолов, что может быть достигнуто дальнейшим развитием исследований в области синтеза тетразол-содержащих мономеров и полимеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W.G.Finnegan, R.A.Henry. *J. Org. Chem.*, **24**, 1565 (1959)
2. Пат. 3004959 USA ; *Chem. Abstr.*, **56**, 15518d (1962)
3. *Гетероциклические соединения. Т.8* (Под ред. Р.Эльдерфильда). Мир, Москва, 1969 [ *Heterocyclic compounds. V.8.* (Ed. R.C.Elderfield). Wiley, New York, 1974 ]
4. K.Schofield, M.R.Grimmett, B.Keene. *Heteroaromatic Nitrogen Compounds. The Azoles*. London - New-York, 1976
5. R.Butler. *Advances in Heterocycl. Chem. V.8.* Academic. Press, Norwich, 1977
6. Г.И.Колдобский, В.А.Островский, В.С.Поплавский. *Химия гетероцикл. соединений*, 1299 (1981)
7. Г.И.Колдобский, В.А.Островский. *Химия гетероцикл. соединений*, 857 (1985)
8. S.J.Wittenberg. *Org. Prep. Proced. Int.*, **26**, 499 (1994)
9. Г.И.Колдобский, В.А.Островский. *Успехи химии*, **63**, 847 (1994)
10. В.А.Островский, Г.И.Колдобский. *Российский химич. журн.*, 84 (1997)
11. Пат. 3351627 USA ; *Chem. Abstr.*, **68**, 114605k (1968)
12. Пат. 3383389 USA ; *Chem. Abstr.*, **69**, 27428g (1968)
13. Пат. 3036086 USA ; *Chem. Abstr.*, **57**, 6147f (1962)
14. Пат. 3332353 USA ; *Chem. Abstr.*, **67**, 100663 (1967)
15. Пат. 3055911 USA ; *Chem. Abstr.*, **58**, 5705 (1963)
16. Пат. 3564005 USA ; *Chem. Abstr.*, **74**, 112805u (1971)
17. Пат. 3397186 USA ; *Chem. Abstr.*, **69**, 79078n (1968)
18. C.Arnold, D.Thatcher. *J. Org. Chem.*, **34**, 1141 (1969)
19. А.О.Корень, П.Н.Гапоник. *Химия гетероцикл. соединений*, 1643 (1990)
20. О.А.Ivashkevich, P.N.Gaponik, T.V.Kovalyova, N.I.Makarevich, N.I.Sushko. *Makromol. Chem.*, **193**, 1369 (1992)
21. Пат. 3716550 USA ; *Chem. Abstr.*, **78**, 136307j (1973)
22. А.О.Koren, P.N.Gaponik, О.А.Ivashkevich, T.B.Kovalyova. *Mendeleev Commun.*, 10 (1995)
23. M.Casey, C.J.Moody, C.W.Rees. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I*, 1933 (1984)
24. А.с. 9376452 СССР; *Бюл. Изобрет.*, (23) 108 (1982)
25. С.Р.Бузилова, В.М.Шульгина, Г.А.Гареев, Л.И.Верещагин. *Химия гетероцикл. соединений*, 842 (1980)
26. С.Р.Бузилова, В.М.Шульгина, Г.В.Сакович, Л.И.Верещагин. *Химия гетероцикл. соединений*, 1279 (1981)
27. О.С.Аттарян, Г.В.Астарян, Г.Ф.Элиазян. *Армянский химич. журн.*, **39**, 630 (1986)



28. J.Torres, J.L.Lavandera, P.Cabildo, R.M.Claramunt, J.Elguero. *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 771 (1988)
29. Г.И.Колдобский, Д.С.Солдатенко, Е.С.Герасимова, Н.Р.Хохрякова, М.Б.Щербинин, В.П.Лебедев, В.А.Островский. *Журн. орг. химии*, **33**, 1854 (1997)
30. S.V.Voitekhovich, P.N.Gaponik, A.O.Koren. *Mendeleev Commun.*, 41 (1997)
31. W.G.Finnegan, R.A.Henry, R.Lofquist. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3908 (1959)
32. И.Е.Титова, В.С.Поплавский, Г.И.Колдобский, В.А.Островский, В.Д.Николаев, Г.Б.Ерусалимский. *Химия гетероцикл. соединений*, 1086 (1986)
33. А.Пара. *J. Org. Chem.*, **31**, 1426 (1966)
34. L.Lee, R.Evans. *J. Org. Chem.*, **37**, 343 (1972)
35. А.с. 504772 СССР; *Бюл. изобрет.*, (8), 53 (1976)
36. А.с. 1028669 СССР; *Бюл. изобрет.*, (26), 74 (1983)
37. П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, М.М.Дегтярик. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **28**, 43 (1985)
38. Л.И.Верещагин, С.Р.Бузилова, Т.К.Митюкова, А.Г.Пройдаков, В.Н.Кижняев, Г.Т.Суханов, Г.А.Гареев, А.К.Богенс. *Журн. орг. химии*, **22**, 1979 (1986)
39. О.В.Ротарь, В.М.Сутягин, В.Н.Куртукова. В сб. *Химическая технология, свойства и применение пластмасс*. Ленинград, 1987. С.55
40. В.Н.Кижняев. Дис. д-ра хим. наук. ИГУ, Иркутск, 1997
41. П.Н.Гапоник, В.П.Каравай. *Химия гетероцикл. соединений*, 1422 (1985)
42. П.Н.Гапоник, М.М.Дегтярик, В.П.Каравай, В.Ф.Комаров, А.И.Лесникович, В.В.Свиридова. *Докл. АН БССР*, **28**, 543 (1984)
43. А.О.Корень, В.А.Островский, П.Н.Гапоник, Н.Е.Титова, В.С.Поплавский, В.Б.Аветикян, Г.И.Колдобский. *Журн. общ. химии*, **58**, 825 (1988)
44. Ю.В.Григорьев, П.Н.Гапоник. *Изв. АН Беларуси. Сер. хим. наук*, 73 (1992)
45. А.К.Богенс, Г.А.Гареев, Н.В.Алексеева, Л.И.Верещагин. *Журн. орг. химии*, **25**, 416 (1989)
46. D.Zimmerman, R.Olofson. *Tetrahedron Lett.*, 5081 (1969)
47. J. Nykkeberg, N.Klitgaard. *Acta Chem. Scand.*, **26**, 266 (1972)
48. Sisido Keuti, Nabika Kiyosha. *J. Organometal. Chem.* **33**, 337 (1971)
49. K.J.Ji, S.Yoo. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 1679 (1995)
50. П.Н.Гапоник. Дис. д-ра хим. наук. СПбТИ, Санкт-Петербург, 1997
51. А.Ф.Пожарский. *Химия гетероцикл. соединений*, 723 (1977)
52. А.Ф.Пожарский. *Химия гетероцикл. соединений*, 1155 (1979)
53. Ph.Bouchet, C.Coquelet, J.Elguero. *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 449



- (1974)
54. C.W.Fong. *Aus. J. Chem.*, 1763 (1980)
55. В.П.Щипанов. *Химия гетероцикл. соединений*, 1130 (1983)
56. В.А.Круглова, В.В.Анненков, Г.В.Ратовский, О.А.Шиверновская. *Высокомол. соединения*, **30Б**, 233 (1988)
57. Ю.Л.Фролов, Н.Н.Чипанина, Ф.С.Лурье. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1562 (1980)
58. О.А.Ivashkevich, P.N.Gaponik, O.N.Bubel, T.V.Kovalyova. *Makromol. Chem.*, **189**, 1363 (1988)
59. Е.И.Бирюкова, В.Н.Кижняев, Г.В.Ратовский, Д.И.Чувашов, Л.Б.Кривдин, А.И.Смирнов. В сб. *Труды Ангарского технологического института*. Ангарск, 1993. С.63
60. Г.В.Ратовский, О.А.Шиверновская, Е.И.Бирюкова, А.И.Смирнов. *Журн. общ. химии*, **66**, 648 (1996)
61. М.В.Сигалов, Г.А.Калабин, А.Г.Пройдаков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2676 (1981)
62. В.Г.Харатян, В.Б.Гавалян, Н.Ш.Маилян. *Армянский химич. журн.*, **38**, 751 (1985)
63. О.А.Ivashkevich, P.N.Gaponik, O.N.Bubel. *J. Polym.Sci. Polym. Lett. Ed.*, **25**, 407 (1987)
64. О.А.Ivashkevich, P.N.Gaponik, A.O.Koren, O.N.Bubel, E.V.Fronchek. *Int. J. QuantumChem.*, **43**, 813 (1992)
65. О.А.Ивашкевич, А.А.Тузик, П.Н.Гапоник. *Изв. АН Беларуси. Сер. хим. наук*, 48 (1996)
66. Р.С.Асатрян, Н.Ш.Маилян, В.Г.Харатян, Г.В.Асратян. *Высокомол. соединения*, **33Б**, 91 (1991)
67. В.Н.Кижняев, В.А.Круглова, О.А.Шиверновская, Г.В.Ратовский, Л.Е.Протасова, Л.И.Верещагин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2234 (1991)
68. В.Н.Кижняев, Г.В.Ратовский, Д.Н.Баженов, А.И.Смирнов. *Высокомол. соединения*, **40А**, 1750 (1998)
69. В.И.Иванский. *Химия гетероциклических соединений*. Высшая школа, Москва, 1978
70. Н.И.Садова, А.А.Иванов, М.В.Попик, И.Ф.Шишков, Л.В.Волков, Ю.А.Панкрушев. *Журн. структурн. химии*. **30**, 56 (1989)
71. Л.Б.Кривдин, А.В.Афонин. *Журн. орг. химии*, **22**, 2620 (1986)
72. А.В.Афонин, Л.И.Верещагин, С.Р.Бузилова, А.К.Богенс, Ю.В.Брехов, О.А.Засядко. *Химия гетероцикл. соединений*, 1662 (1989)
73. А.В.Афонин, Л.Б.Кривдин, Д.К.Данович. *Химия гетероцикл. соединений*, 197 (1989)
74. В.П.Рощупкин, С.В.Королев. *Высокомол. соединения*, **29Б**, 756 (1987)
75. П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, В.И.Биба, В.Н.Науменко



- Т.Н.Андреева. *Изв. АН БССР. Сер. хим. наук*, 55 (1990)
76. Н.И.Сушко, Н.И.Макаревич, Н.А.Матвеева, О.А.Ивашкевич, П.Н.Гапоник. *Журн. прикл. спектроскопии*, **54**, 923 (1991)
  77. А.В.Афонин. Дис. канд. хим. наук. ИГУ, Иркутск, 1988
  78. Н.А.Матвеева, Н.И.Сушко, Н.И.Макаревич, О.А.Ивашкевич. *Журн. прикл. спектроскопии*, **55**, 442 (1992)
  79. О.А.Ивашкевич, П.Н.Гапоник. *Докл. АН БССР*, **30**, 523 (1986)
  80. О.А.Ивашкевич, П.Н.Гапоник, В.Н.Науменко. *Химия гетероцикл. соединений*, 236 (1987)
  81. О.В.Воищева. Дис. канд. хим. наук. ВГУ, Воронеж, 1974
  82. Г.В.Шаталов. *Мономеры и полимеры с азольными и азиновыми циклами*. Воронеж, 1984
  83. M.H.Kaufman, F.H.Erusberger, W.S.McEwan. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4197 (1956)
  84. В.Н.Кижняев, В.А.Круглова, Г.В.Ратовский, Л.Е.Протасова, Л.И.Верещагин. *Высокомол. соединения*, **28А**, 765 (1986)
  85. В.Д.Безуглый. *Полярография в химии и технологии полимеров*. Химия, Москва, 1989
  86. В.А.Лопыров, Т.Г.Ермакова, Т.Н.Кашик. *Химия гетероцикл. соединений*, 315 (1986)
  87. L.D.Hansen, E.J.Baca, P.Scheiner. *J. Heterocycl. Chem.*, **7**, 991 (1970)
  88. В.А.Круглова, В.Н.Кижняев, Н.А.Иванова, Г.В.Ратовский, Л.И.Верещагин. *Высокомол. соединения*, **29Б**, 416 (1987)
  89. В.Н.Кижняев, В.А.Круглова, Н.А.Иванова, Г.В.Ратовский, С.Р.Бузилова Г.А.Гареев. *Высокомол. соединения*, **31А**, 2490 (1989)
  90. Н.И.Сушко, Н.А.Матвеева, Н.И.Макаревич, О.А.Ивашкевич. *Журн. прикл. спектроскопии*, **53**, 323 (1990)
  91. G.Woutves, G.Smets. *Makromol. Chem.*, **183**, 1861 (1982)
  92. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. (Под ред. Л.Беллами). Иностр. литература, Москва, 1963 [*The Infra-red Spectra of complex molecules*. (Ed. L.J.Bellamy). Wiley, New York, 1963]
  93. P.N.Gaponik, O.A.Ivashkevich, V.N.Naumenko, T.V.Kovalyova, T.N.Andreeva, A.O.Koren. *Spectrochim. Acta*, **49А**, 135 (1993)
  94. П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, О.Н.Бубель, М.М.Дегтярик, В.Н.Науменко. *Теор. и эксп. химия*, 33 (1989)
  95. В.А.Островский, Г.И.Колдобский. *Слабые органические основания*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1990
  96. В.А.Островский, Г.Б.Ерусалимский, М.Б.Щербинин. *Журн. орг. химии*, **29**, 1297 (1993)
  97. В.Н.Науменко, П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, Т.Н.Андреева. *Докл. АН БССР*, **33**, 826 (1989)
  98. Г.А.Швехгеймер, К.И.Кобраков, О.Г.Митягина, В.К.Королев, В.К.Промоненков. *Химия гетероцикл. соединений*, 711 (1986)
  99. С.Б.Братилов, С.М.Ковалева, Т.В.Щетинина, В.В.Петров,



- В.С.Поплавский, В.А.Островский. *Журн. орг. химии*, **28**, 2344 (1992)
100. В.В.Петров, С.Б.Братилов, С.В.Пантилеев. *Российский химич. журн.*, **98** (1997)
101. С.Б.Братилов, В.Г.Соболев, В.В.Петров, Т.В.Щетинина. *Журн. орг. химии*, **29**, 2453 (1993)
102. Т.В.Щетинина, В.В.Петров, С.Б.Братилов. *Журн. орг. химии*, **29**, 2331 (1993)
103. J.C.Salamone, B.Snider, S.Israel. *J. Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **13**, 271 (1973)
104. J.C.Salamone, S.Israel, P.Taylor, B.Snider. *Polymer*, **14**, 639 (1973)
105. Т.Г.Ермакова, Л.А.Татарова, А.И.Грица, В.А.Лопырев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1412 (1984)
106. В.Н.Кижняев, В.А.Круглова. *Журн. прикл. химии*, 1879 (1992)
107. Л.Г.Лавренева, А.Н.Богатиков, В.Н.Икорский, Л.А.Шелудякова, Е.Г.Богуславский, П.Н.Гапоник, С.В.Ларионов. *Журн. неорг. химии*, **41**, 423 (1996)
108. А.Г.Стариков, Г.И.Джардималиева, И.Е.Уфлянд, Т.К.Гончаров, А.Д.Помогайло. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 76 (1993)
109. Т.К.Гончаров, Б.С.Селенова, А.Д.Помогайло. В кн. *Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Т.1. (Тез. докл. XVI Всесоюз. конф.)*. Красноярск, 1987. С. 571
110. З.Г.Алиев, Т.К.Гончаров, В.П.Грачев, В.П.Рощупкин. *Коорд. химия*, **16**, 570 (1990)
111. З.Г.Алиев, Т.К.Гончаров, В.П.Грачев, В.П.Рощупкин. *Коорд. химия*, **17**, 1101 (1991)
112. В.В.Неделько, В.П.Рощупкин, Т.К.Гончаров, Т.С.Ларикова, С.В.Курмаз, Д.А.Крицкая. *Коорд. химия*, **19**, 571 (1993)
113. В.П.Рощупкин, М.В.Клюев. *Коорд. химия*, **8**, 187 (1982)
114. В.П.Каравай, П.Н.Гапоник. *Химия гетероцикл. соединений*, 66 (1991)
115. C.J. Moody, C.W.Rees, R.G.Young. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 329 (1991)
116. В.Г.Прокудин, В.С.Поплавский, В.А.Островский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2209 (1996)
117. А.И.Лесникович, В.В.Свиридов, П.Н.Гапоник, В.П.Каравай, Г.М.Целовальникова, М.М.Дегтярик. *Докл. АН БССР*, **29**, 824 (1985)
118. В.Н.Кижняев, В.А.Круглова, А.К.Богенс, Л.И.Верещагин. *Химия гетероцикл. соединений*, 994 (1984)
119. В.Н.Кижняев, В.А.Круглова, Л.И.Верещагин. *Журн. прикл. химии*, 2721 (1990)
120. В.Н.Кижняев, Н.А.Цыпина, Л.В.Адамова, О.П.Горковенко. *Высокомол. соединения*, **42Б**, 1246 (2000)
121. О.Н.Матвеева, Л.С.Гальбрайх, Э.В.Фрончек, В.А.Морозова. *Химия*



древесины, 43 (1982)

122. А.Т.Говорков, Е.В.Мурышкина, Г.П.Хохлова, Е.А.Баннова. *Высокомол. соединения*, **33А**, 1234 (1991)
123. А.с. 1781232 СССР; *Бюл. изобрет.*, (46) 101 (1992)
124. С.А.Саргисян, А.Г.Смбатян, К.С.Маргарян, А.С.Степанян, С.Г.Мацюян. *Армянский химич. журн.*, **50**, 163 (1997)
125. Б.В.Озерковский, Г.Н.Комратов, Ю.Л.Фролов. *Докл. АН СССР*, **315**, 143 (1990)
126. В.П.Рощупкин, С.В.Курмаз. В кн. *Кинетика и механизмы химических реакций в твердом теле. Т. 1. (Тез. докл. X Всесоюз. конф.)*. Черноголовка, 1989. С. 191
127. П.Н.Гапоник, Н.И.Чернавина, О.А.Ивашкевич, А.И.Лесникович. *Докл. АН БССР*, **35**, 923 (1991)
128. В.Н.Кижняев, А.И.Смирнов. *Высокомол. соединения*, **37А**, 746 (1995)
129. Х.С.Багдасарьян. *Теория радикальной полимеризации*. Наука, Москва, 1966
130. Ю.Л.Спирин. *Кинетика и катализ*, **8**, 38 (1967)
131. С.К.Игнатов, Ю.Д.Семчиков, В.В.Изволенский. *Высокомол. соединения*, **37Б**, 709 (1995)
132. А.Г.Кригер, В.П.Грачев, Б.Р.Смирнов, Э.В.Фрончек, В.А.Морозов, Г.В.Королев. *Высокомол. соединения*, **27Б**, 231 (1985)
133. Г.Г.Асатрян, З.А.Карапетян, Г.В.Асратян, Б.Р.Смирнов. *Высокомол. соединения*, **28Б**, 537 (1986)
134. В.Г.Харатян. Дис. канд. хим. наук. ЕГУ, Ереван, 1990
135. В.Г.Харатян, Р.В.Егоян, В.В.Григорян. В кн. *Радикальная полимеризация (Тез. докл. Всесоюз. конф.)*. Горький, 1989. С. 206
136. П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, Т.Н.Андреева, Т.Б.Ковалева. *Вест. Белорусс. ун-та*, **2**, 24 (1991)
137. Е.Г.Атовмян, З.А.Карапетян, И.И.Назарова, Т.Н.Федотова, Н.В.Чуканов. *Журн. физ. химии*, **65**, 2380 (1991)
138. В.Ф.Громов, Ю.С.Богачев, Е.Н.Бунэ. *Докл. АН СССР*, **309**, 871 (1986)
139. Ю.С.Богачев, Е.Н.Бунэ, В.Ф.Громов. *Высокомол. соединения*, **33А**, 1464 (1991)
140. И.В.Березин, К.Мартинек, А.К.Яцимирский. *Успехи химии*, **42**, 1729 (1973)
141. В.Н.Кижняев, В.А.Круглова, Н.А.Иванова, С.Р.Бузилова. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **33**, 106 (1990)
142. В.А.Кабанов, Д.А.Топчиев. *Полимеризация ионизирующихся мономеров*. Наука, Москва, 1975
143. В.Н.Кижняев, О.П.Горковенко, Д.Н.Баженов, А.И.Смирнов. *Высокомол. соединения*, **37Б**, 1948 (1995)
144. В.П.Белоусов, А.Г.Морачевский. *Теплоты смешения жидкостей*.



Химия, Ленинград, 1970

145. В.Н.Кижняев, Д.Н.Баженов, А.И.Смирнов. *Высокомолекулярные соединения*,
146. В.А.Круглова, В.Н.Кижняев. *Высокомолекулярные соединения*, **27Б**, 243 (1985)
147. K.L.Petrak. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **16**, 393 (1978)
148. Л.В.Карамзина, В.Я.Починок, Г.В.Гураш. *Укр. хим. журн.* **41**, 850 (1976)
149. А.И.Скушникова, Е.С.Домнина, Г.Г.Скворцова. *Высокомолекулярные соединения*, **20Б**, 8 (1978)
150. Л.А.Татарова, И.С.Морозова, Т.Г.Ермакова. *Высокомолекулярные соединения*, **25А**, 14 (1983)
151. P.N.Garonik, O.A.Ivashkevich, T.V.Kovalyova, T.A.Andreeva. *J. Appl. Polym. Sci. Polym.* **33**, 769 (1987)
152. В.А.Круглова, В.В.Анненков, Р.Л.Большедворская. *Высокомолекулярные соединения*, **28Б**, 528 (1986)
153. Пек Ман Су, В.Я.Починок, И.П.Федорова, В.А.Чуйгук. *Укр. хим. журн.* **50**, 1223 (1984)
154. В.А.Круглова, В.В.Анненков, С.Р.Бузилова. *Высокомолекулярные соединения*, **28Б**, 257 (1986)
155. П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, Т.Б.Ковалева, А.Г.Кригер, Э.В.Фрончек, В.Л.Цайлингольд, В.П.Грачев. *Высокомолекулярные соединения*, **30Б**, 39 (1988)
156. В.А.Круглова, В.В.Анненков, И.В.Аксаментов, Л.В.Зайцева. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **33**, 103 (1990)
157. В.Г.Харатян, В.Б.Гавалян, Г.В.Асратян, Л.Х.Симонян, Э.Г.Дарбинян, С.Г.Мацоян. *Армянский химич. журн.*, **41**, 491 (1988)
158. В.Г.Харатян, Н.Ш.Маилян, Р.С.Асатрян, М.Ц.Гаспарян, Ф.М.Киноян, Г.В.Асратян, Э.Г.Дарбинян, С.Г.Мацоян. *Армянский химич. журн.*, **42**, 736 (1989)
159. В.Г.Харатян, Ф.С.Киноян, Г.В.Асратян, Э.Г.Дарбинян. В кн. *Радикальная полимеризация (Тез. докл. Всесоюз. конф.)*. Горький, 1989. С. 49
160. В.В.Николаенко. Дис. канд. хим. наук. Ин-т иммунологии, Москва, 1991
161. В.А.Круглова, Е.Ф.Воропаева, В.В.Анненков, В.Н.Кижняев. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **30**, 105 (1987)
162. В.А.Круглова, В.Н.Кижняев, М.А.Шафеев, С.Р.Бузилова, Г.А.Гареев. В кн. *Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров*. ГГУ, Горький, 1987. С. 22
163. В.В.Анненков. Дис. канд. хим. наук. ИОХ СО РАН, Иркутск, 1989
164. В.Н.Кижняев, А.И.Смирнов. *Высокомолекулярные соединения*, **35А**, 1997 (1993)



165. В.Н.Кижняев, В.А.Круглова. В кн. *Водорастворимые полимеры и их применение* (Тез. докл. VI Всесоюз. конф.). Иркутск, 1991. С. 67
166. О.А.Ивашкевич, П.Н.Гапоник, Т.Б.Ковалева, Э.В.Фрончек. В кн. *Радикальная полимеризация* (Тез. докл. Всесоюз. конф.). Горький, 1989. С. 21
167. П.Н.Гапоник, О.А.Ивашкевич, Т.Б.Ковалева, З.А.Карапетян, Г.Г.Асатрян, А.Г.Кригер, Э.В.Фрончек, Б.Р.Смирнов. *Высокомол. соединения*, **32Б**, 418 (1990)
168. С.В.Курмаз, В.П.Рощупкин. *Высокомол. соединения*, **39Б**, 1557 (1997)
169. О.Н.Матвеева, Л.С.Гальбрайх, Т.Х.Калмыкова, Е.П.Высоцкая. *Химия древесины*, **74** (1983)
170. Пек Ман Су. Дис. канд. хим. наук. КГУ, Киев, 1985
171. Пат. 3700636 США; *Chem. Abstr.*, **78**, 73365t (1973)
172. Пат. 2068420 Россия; *Бюл. изобрет.*, (30), 127 (1996)
173. Пат. 2070893 Россия; *Бюл. изобрет.*, (36), 169 (1996)
174. Пат. 1729562 СССР; *Бюл. изобрет.*, (16), 40 (1992)
175. Пат. 2080331 Россия; *Бюл. изобрет.*, (15), 112 (1997)
176. Е.Р.Высоцкая, Л.С.Гальбрайх, Ю.В.Грунин, Т.А.Литвинова. *Хим. волокна*, **21** (1988)
177. А.с. 2001047 СССР; *Бюл. изобрет.*, (37), 38 (1991)
178. В.А.Круглова, В.В.Анненков, О.В.Землянушнова. В кн. *Синтетические полимеры медицинского назначения* (Тез. докл. VII Всесоюз. конф.). Минск, 1985. С. 88
179. А.с. 1650592 СССР; *Бюл. изобрет.*, (19), 87 (1991)
180. Пат. 2146236 Россия; *Бюл. изобрет.*, (15), 112 (1997)
181. В.Н.Кижняев, Т.Л.Петрова, В.П.Гущин, А.И.Смирнов. *Химия в интересах устойч. развит.*, **5**, 507 (1997)
182. В.А.Круглова, В.В.Анненков, Л.И.Верещагин. *Хим.-фарм. журн.*, **159** (1987)
183. В.А.Круглова, В.В.Анненков, Л.Т.Москвитина. *Хим.-фарм. журн.*, **195** (1989)
184. В.В.Анненков, В.А.Круглова, В.Б.Казимировская. *Хим.-фарм. журн.*, **38** (1995)
185. М.Н.Левина, В.В.Анненков, Л.Т.Москвитина, В.Н.Кижняев. В кн. *Синтетические и природные физиологически активные соединения* (Тез. докл. X Всесоюз. конф.). Ереван, 1990. С. 7
186. А.И.Смирнов В.Н.Кижняев, Е.И.Бирюкова, Д.Н.Баженов, В.С.Ефимов. В кн. *Человек и лекарство* (Тез. докл. II Всеросс. национал. конгресс.). Москва, 1995. С. 20
187. А.И.Смирнов В.Н.Кижняев, П.Г.Апарин, Л.С.Васильева. В кн. *Синтетические полимеры медицинского назначения* (Тез. докл. XI Всесоюз. конф.). Звенигород, 1991. С. 52
188. Е.И.Бирюкова, В.Н.Кижняев, Т.Л.Петрова, О.П.Горковенко,

- А.И.Смирнов. *Русский журн. ВИЧ/СПИД и родств. проблемы*, 2, 65 (1998)
189. В.Н.Кижняев, А.И.Смирнов, Е.И.Бирюкова, В.И.Новиков, П.Г.Апарин. *Хим.-фарм. журн.*, 35 (1992)
190. В.В.Анненков, Н.М.Бойко, С.И.Лещук. В кн. *Целенаправленное изыскание лекарственных веществ (Тез. докл. IX Всесоюз. конф.)*. Рига, 1991. С. 50
191. А.с. 1578143 СССР; *Бюл. изобрет.*, (26), 92 (1990)
192. С.И.Лещук, В.В.Анненков, В.А.Круглова, И.А.Скопинцева. *Вопросы вирусологии*, 41, 135 (1996)
193. Пат. 2111013 Россия; *Бюл. изобрет.*, (14), 240 (1998)
194. Пат. 2129014 Россия; *Бюл. изобрет.*, (11), 325 (1999)
195. В.В.Анненков. Дис. д-ра хим. наук. ИГУ, Иркутск, 2001



# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	3
<b>Глава 1. Синтез и свойства винильных производных тетразола .....</b>	<b>5</b>
1.1. Синтез винилтетразолов .....	5
1.2. Электронное строение и геометрия молекул винилтетразолов .....	17
1.3. Физико-химические и спектральные характеристики винилтетразолов .....	22
1.3.1. Дипольные моменты винилтетразолов .....	23
1.3.2. Полярографические исследования винилтетразолов .....	24
1.3.3. УФ-спектроскопия винилтетразолов .....	26
1.3.4. ИК-спектроскопия винилтетразолов .....	28
1.3.5. ЯМР-спектроскопия винилтетразолов .....	29
1.3.6. Кислотно-основные свойства винилтетразолов .....	39
<b>Глава 2. Реакции винилтетразолов .....</b>	<b>41</b>
2.1. Реакции по винильной группе .....	41
2.2. Реакции по тетразольному циклу .....	43
2.2.1. Реакции по атомам азота гетероцикла .....	44
2.2.2. Реакции по атому углерода гетероцикла .....	48
2.2.3. Реакции, идущие с реорганизацией цикла .....	49
2.3. Реакции заместителей в цикле .....	50
2.4. Взаимодействие 5-винилтетразола с аминами .....	51
<b>Глава 3. Полимеризация винильных производных тетразола .....</b>	<b>53</b>
3.1. Строение винилтетразолов и их активность в радикальной гомополимеризации .....	57
3.1.1. Влияние местоположения винильной группы на активность винилтетразолов в полимеризации .....	57
3.1.2. Влияние заместителей в гетероцикле на активность винилтетразолов в полимеризации .....	60
3.2. Влияние природы растворителя на радикальную полимеризацию винилтетразолов .....	64
3.2.1. Влияние растворителя на кинетические параметры радикальной полимеризации винилтетразолов и молекулярно-массовые характеристики полимеров .....	65
3.2.2. Влияние природы растворителя на тепловые эффекты .....	72
3.3. Влияние природы инициатора на радикальную полимеризацию винилтетразолов .....	76
3.3.1. Полимеризация 5-винилтетразола под действием пероксидных инициаторов .....	77
3.3.2. Спонтанная полимеризация 5-винилтетразола .....	80
<b>Глава 4. Сополимеризация винилтетразолов .....</b>	<b>84</b>
<b>Глава 5. Области возможного практического применения     винильных производных тетразола .....</b>	<b>90</b>
<b>Литература .....</b>	<b>93</b>

**КИЖНЯЕВ В.Н. ВЕРЕЩАГИН Л.И.**

# **ВИНИЛТЕТРАЗОЛЫ**

**Монография**

Редактор  
Корректор

Л. Н. Яковенко  
Е. В. Палий



ИБ № 1357. Гос. лицензия ЛР № 040250 от 13.08.97.  
Сдано в набор 24.04.03. Подписано в печать 24.05.03.  
Формат 60х84 1/16. Бумага белая писчая. Печать трафаретная.  
Уч.-изд. л. 6.3. усл. печ. 6.4. Усл. кр.-отт. 6.5.  
Тираж 300 экз.

Государственное предприятие  
Издательство Иркутского государственного университета  
г. Иркутск, бульвар Гагарина, 20

Отпечатано в Глазковской типографии  
Г. Иркутск ул. Гоголя, 53